啤酒与肥皂

用量子理论重新定义世界

（美）迈克尔·D. 菲尔（Michael D. Fayer）◎著　李 巧◎译



Absolutely Small

How Quantum Theory Explains Our Everyday World

你看到的世界真实吗？大小是相对的吗？
通过科学小白就能读懂的方式，带你探讨光子、原子、分子等跟人类量级的世界
截然不同的最小粒子的反直觉世界，揭开量子力学的神秘面纱。

中信出版集团

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

啤酒与肥皂

用量子理论重新定义世界

（美）迈克尔·D. 菲尔（Michael D. Fayer）◎著　李 巧◎译



Absolutely Small

How Quantum Theory Explains Our Everyday World

你看到的世界真实吗？大小是相对的吗？
通过科学小白就能读懂的方式，带你探讨光子、原子、分子等跟人类量级的世界
截然不同的最小粒子的反直觉世界，揭开量子力学的神秘面纱。

中信出版集团

版权信息

书名:啤酒与肥皂：用量子理论重新定义世界

作者:[美]迈克尔·D.菲尔

译者:李巧

ISBN:9787508683379

中信出版集团制作发行

版权所有·侵权必究

前言

如果你在读这本书，那你可能是以下两类人之一。要么你跟我是同道中人，陷入了量子理论的谜中，想看看别人是怎么不借助数学写出了一本关于量子理论的严肃读物；要么你是绝大多数人中的一员，环视周围搞不清楚为什么日常生活中的许多事物要以它们现在的样子呈现。这些事情在我们的生活中不是无足轻重的。相反，它们都是世界上的一些重要特性，只因费解从未被阐述过。是什么赋予物质颜色，为什么铜能导电而玻璃不能，什么是反式脂肪，为什么二氧化碳是温室气体而氧气和氮气却不是？这种对事物运作原理的无知源于理解道路上一种看似不可逾越的障碍——数学。要回答上述问题乃至更多问题，你需要对量子理论有一定的理解，但不一定要懂数学。

本书将培养起你对量子力学的直觉，从而彻底改变你看待世界的视角。你有力学上的直觉，我们把这个力学称作经典力学。如果有棒球手挥了一记长打，你知道这个球要在空中飞一会儿，之后球的飞行路线会变，最终它会回到地面。你也知道如果再用力一点，球就会飞得更快、更远。为什么球会这样运动？因为地心引力。为什么月亮绕着地球转？因为地心引力。这不需要你坐下来解牛顿方程式算出来。日常的经验告诉你苹果是往下落的，车跑得越快制动越慢。但是，日常经验不能告诉你为什么樱桃是红色的，蓝莓是蓝色的。要理解颜色，本质上依赖于量子力学对分子的描述。日常经验没办法让你了解周边的量子现象。如上所述，了解日常生活中的特性，如颜色、电等，我们需要量子理论的视角。

为什么不涉及数学？假设本书一开始讨论时用的是英语，后来跳到拉丁语，然后又跳回英语，每次要做详细解释时都会有这种跳转。这就涉及数学的量子理论的书里出现的情况，只是它们不是从英语跳到拉丁语，而是从英语跳到数学。在一本内容实在的量子力学书［如我的《量子力学基础》（*Elements of Quantum Mechanics*）］中，你会看到这样的句子，“这些相互作用的解释见下述耦合微分方程”。等式之后的叙述是“解法如下”，然后出现了更多方程式。本书采用的完全是描述式的。许多方程式都被图表取代，只有部分几何方程被保留——这些简单的方

程式也有详细的解释。

即使没有数学，量子理论的基本哲学、概念及其应用还是得到了深入阐述。所以，所有读者读完本书都能对量子理论有些了解、对周围的世界有更深入的理解。如果你数学功底不错，这本书也是不错的选择。通过它你可以懂得用数学解释量子理论的一些概念。如果你不介意在不考虑数学的情况下动动脑子，那么这本书将是你了解量子理论的基本原理及其在原子和分子层面的应用的一本不错的书。

第一章
薛定谔的猫

为什么樱桃是红色的，蓝莓是蓝色的？大小代表的是什么？看起来，这是两个风马牛不相及的问题。而且第二个问题根本就不像是个问题。大小谁不知道？不就是一些东西大、一些东西小嘛。但是，量子理论显示这两个问题是密切相关的，而且在20世纪20年代以前，我们对大小的认知完全是错误的。就算我们思考过大小的意义，那些想法也只是在日常生活中凑合能用而已。在1900年前后，用于描述自然万物的物理学和可以让一艘太空飞船降落在火星上的物理学分道扬镳了。最终，我们需要对大小有全新的认知，以解释为什么樱桃是红色的、蓝莓是蓝色的，并且去理解构成我们身体的分子、在电脑中运行的微电子，了解为什么二氧化碳是种温室气体、电是怎么通过金属的。我们的日常经验使我们习惯从艾萨克·牛顿（Isaac Newton，1642—1727）爵士大力推进形成的经典物理学的角度思考。自幼习得的知识使我们以一种完全错误的方式审视自然。本书讲述的是绝对大小的概念及其带来的后果——量子理论，理解它需要我们彻底改变自己思考自然的方式。本书前半部分讲述的是量子理论的基本概念。后半部分审视了原子和分子的一些特性及其在日常生活中发挥的作用，从而将量子理论应用到我们的生活中。

我们先从一个简单的问题开始。量子力学合理吗？在2005年湾区科技展年度盛会（Bay Area Festival of Science Wonderfest 2005）上，我被问到这个问题。Wonderfest是场年度盛事，2005届由加州大学伯克利分校物理学院和斯坦福大学化学学院主办，会上有各种面向非专业人士的演讲，主要介绍一些领域的“最新发现”。然而我被邀请过来不是为了讨论我最新的研究进展，而是回答“量子力学是不是合理”这个问题，自从20世纪量子理论诞生以来，科学家和非业内人士就一直对这个问题争论不休。而我只有一个半小时的时间给出这个问题的肯定答案。这可不容易，于是我花了几个月来思考、准备。活动过后，我觉得我讲砸了——并不是因为我不能用通俗的方式把这个重要问题讲给非专业人士听，而是因为时间太紧了。解释核心概念之前，有些概念背景必须讲，之后才能把经典力学与量子力学做对比。这本书就给了我足够的时间用量子力学描述自然，把这个问题讲清楚。书中的数学计算并不复杂，至

多涉及一些简单的方程。不过不涉及数学并不代表读起来简单。读克尔凯郭尔（Kierkegaard）不用懂数学，可是读懂并不容易。本书跟克尔凯郭尔又不同，只要读者愿意动动脑子，后文讲述的物质意义就显而易见。

经典力学描述的是棒球的运动、陀螺的旋转、飞机的翱翔等。量子力学描述的是电子的运动、反式脂肪酸等分子的形状、导电率以及超导性等。经典力学是量子力学的一种极限。量子力学包含经典力学，但经典力学并不包含量子力学。从这个角度说，经典力学是错的。可是我们却用经典力学设计了桥梁、汽车、飞机和大坝。从量子力学对自然做的广义描述来看，我们的设计还不详尽，但从来没有人有过这种担心。用经典力学做指导并不会导致桥梁坍塌、汽车散架、飞机坠毁或是大坝决堤。在经典力学的边界内，也就是我们在每天生活中接触的这个边界内，它的运作堪称完美。我们对世界运转的直觉来自我们日常经验的积累，这些经验基本都属于经典力学范畴。虽说如此，但日常生活中的经典力学依然无法解释为什么樱桃的分子让它呈现红色，蓝莓的分子使它呈现蓝色。我们在日常生活中靠观察自然的某些方面积累的直觉，并不能拿来理解自然的其他方面，哪怕这些方面同样渗入我们生活的各个方面。

薛定谔的猫

薛定谔的猫（Schrödinger’s Cat）经常被拿来解释用量子力学描述自然时产生的悖论。1933年，埃尔温·薛定谔（Erwin Schrödinger，1887—1961）和保罗·狄拉克（Paul A. M. Dirac，1902—1984）共同获得诺贝尔物理学奖，以表彰其为量子力学的发展做出的贡献，特别是“发现了在原子理论里很有用的新形式。”薛定谔一直不赞成量子理论基础的力学基本阐释。困扰薛定谔的一些点也正是本书要讨论的点。他用大家熟知的“薛定谔的猫”来描述一些困扰他的问题。这里，作者在重述薛定谔的猫这一理论时做了些修改，以简单说明用量子力学讨论日常生活看起来并不合理。但这里的版本只是为解释清楚上述问题，不是薛定谔的版本，原版更加深奥。这个场景我们后面会再讨论。我们把它比作由量子理论解释的一个真实实验，但并不是量子力学实际操作过的一个例子。

假设你面前有1000个盒子，而在你即将参与的实验中，你要打开这些盒子。你被告知盒子里面有一只半死的猫。所以，在打开一个盒子时，你可能以为自己看到的是一只病快快的猫。事实上，上面的陈述需要澄清。正确的说法是，并不是盒子里的每一只猫都处于半死状态，而是每一只猫都同时处于死透或是完全健康的状态。死的和活的各占一半。换句话说，猫有50%是活的，50%是死的。这1000个盒子里的1000只猫都是处于相同的状态。准备盒子的实验者没有在500个盒子里放进500只死猫，也没有在另外500个盒子里放进500只活猫。每个盒子里的猫都是一样的，都有50%的可能性是死掉的或是完全健康的。关在盒子里时，猫的状态不变；它们依然处于半死半活的状态。当你打开盒子往里看时，你就决定了猫的命运。你查看猫是死是活的这个行为将决定这只猫是死是活。

打开第一个盒子时，你发现里面是一只完全健康的猫。打开另外三个盒子时，你发现里面有三只死猫。再打开一个，又发现一只活的。等1000个盒子都被打开后，你发现了500只活猫、500只死猫。也许，更让你瞠目结舌的是如果再重新打开一遍，每个盒子里装的还是半死半活的猫，死、活的概率各占一半。即使你是按跟上一次一样的顺序打开盒子，每个盒子里呈现的结果并不一定跟前一次一样。比如，你第一次打开第10个盒子看到是一只活猫。在第二次打开时，你会发现里面是一只死猫。第一次的实验并不能在第二次实验时告诉你每次打开盒子的结果。然而，等你再次把所有的1000个盒子都打开后，你还是发现有500只活猫、500只死猫。

这里我做了一点简化处理。在薛定谔的两轮实验中，每一次你不一定都能恰好发现500只死猫、500只活猫。这就有点像把一枚没有作假的硬币翻转1000次。你可以得到一个特定结果的可能性是相对一件事而言，得到一个可能的累积结果是针对许多事件而言。

不等同于抛硬币

抛硬币与薛定谔的猫或者说真实的量子实验之间存在本质的差异。在丢一枚硬币之前，我知道结果要么是正面、要么是反面。在抛硬币之后，我虽然不知道结果，但硬币从头到尾都处于一种已经被完全定义的状态——正面或反面。开发一台硬币投掷机，每次都精准地呈现统一结

果是完全有可能的。没有什么固有的性质会妨碍我们制造这样一台机器。如果一枚正面朝上的硬币被丢进这个机器里，一个开关就可以决定最终这个硬币是正面朝上还是反面朝上。在用手抛硬币时，“抛”这个动作的不可复制性使结果变得随机。一个装着薛定谔的猫的盒子却完全是另外一回事。这只猫是半死半活的状态。打开盒子以及观察猫的动作使它从一个“混合状态”变成了要么生、要么死的“纯粹状态”。这跟打开盒子的方式是否精准毫无关系。跟丢硬币不同的是，造一台以完全相同的方式一一打开1000个盒子的机器并不能复制结果。打开任何一个盒子时，唯一可以确定的是找到一只活猫的概率是50%。

真实现象有可能像薛定谔的猫

如前所述，薛定谔的猫这个问题无法在现实中操作。不过在自然中，很多粒子和很多情况确实跟薛定谔的猫里描述的情况很相似。光子（光的粒子）、电子、原子以及分子等粒子都有“混合状态”，并且在观察的过程中会变成“纯粹状态”，就像薛定谔的猫里描述的情景一样。这些构成了日常事物、过程和现象，它们在本质层面的行为乍一看和薛定谔的猫一样反常。但问题不是出在这些电子和原子的行为上，而是出在我们对事物运作的直觉上。我们的直觉建立在日常经验之上。我们用感官接收信息，而我们的感官只能观察到遵循经典力学定律的物质的行为。量子力学的世界无法用感官得到的直觉来理解，要理解并接受这部分世界，建立一种新的自然认知和直觉十分必要。

第二章
大小是绝对的

我们凭直觉理解的自然与我们生活的世界是一致的，而量子存在的世界也在我们周围随处显现，要理解二者的差别，理解大小的基本性质是关键。我们对棒球运动有很好的感知，不过对于为什么不同的事物有不同的颜色、为什么在电炉子中加热器件会变烫发红这类问题，我们通常都是一笑带过，粉饰自己的无知。棒球的运动可以用经典力学来解释，但是颜色和电加热是量子现象。经典力学和量子现象之间的差异取决于大小的定义。

量子力学中的大小概念才是正确的，它跟我们熟悉的大小并不是一回事。一般我们理解的大小是围绕经典力学形成的。不能正确对待大小以及由此带来的相应误解是经典力学最终不能合理描述并解释物质基本构成方式的原因。量子力学对物质的描述包括微电子学和计算机辅助药学设计。

大小是相对的

在经典力学中，大小是相对的；在量子力学中，大小是绝对的。这里的相对与绝对是什么意思？为什么这么重要？



图2.1 两块石头

在经典力学以及日常生活中，我们通过做比较来决定事物的大小。图2.1中有两块石头。我们会说，左边的石头比右边的大。然而，因为没有什么其他东西可以与它们做比较，我们不能判断它们是不是我们一般

说到的大石头和小石头。图2.2里的还是之前看到的左边那块石头，不同的是这次有个东西跟它做比较。这块石头的大小现在就很明显了，因为我们可以参照人的手掌。我们知道人的手一般有多大，所以我们就能对这块石头相对于手掌来说有多大有很好的感知。一旦我们有了比较参照，我们就可以说这个石头是相对较小的，但不是很小的那种。如果要在电话里描述这块石头，我可以说它比我的手掌略大，这样电话那头的人就知道这块石头有多大了。没有已知大小的东西做对比，大小也就很难定义。

图2.1说明我们是多么依赖把两样事物做比较来确定大小。图2.1中，两块石头背后是白色的背景，没有其他参照点。它们的相近使我们立刻开始把二者做比较，并最终得出结论，左边的石头比右边的要大。图2.3说明图2.1右边的石头其实是块很大的石头。石头边上的手是一个很好的大小参照。从这些简单的描述中我们不难发现在正常情况下，我们把大小视作是相对的。我们知道事物的大小是通过把它与其他事物做比较。



图2.2 图2.1中的一块石头放在了手里



图2.3 图2.1中的另一块石头，只不过现在我们可以根据周围的环境判断它的大小。

观察方法很重要

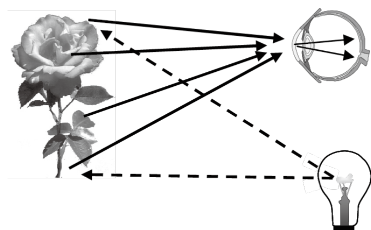


图2.4 灯泡的光照亮了玫瑰。从玫瑰上反射回来的光进入人眼，使我们看见玫瑰。

为什么大小的定义是相对的还是绝对的很重要？要观察一样东西，我们必然要与它有所交互。在经典力学和量子力学里也是如此。

图2.4是观察玫瑰的过程。在完全黑暗的房间，我们看不见玫瑰。而在图2.4中，灯泡发出的光照到了玫瑰上。一些光被吸收，一些光被反射回来（至于哪些光被吸收了、哪些光被反射回来从而使叶子看起来是绿色的、花瓣是红色的，这就是量子现象了，我们将放在第八章讨论）。一部分反射回来的光被人眼捕捉到，经由大脑处理，人开始观察玫瑰。观察者是在通过反射回来的光与玫瑰进行交互。

一旦我们意识到需要与一个对象进行交互才能观察它，我们就开始定义大和小。经典力学和量子力学中对大和小的定义是一致的。如观察对象引起的扰动即测量是可忽略的，我们就说这个对象很大。如果这个扰动是不可忽略的，那这个对象就很小。在经典力学中，我们会做如下假设。

假设：在观察时，总有可能找到一种方式使扰动可忽略

如果你做的是正确的实验，那测量中的扰动就是可忽略的。因此，你可以在不改变一个系统的情况下做观察。如果你试图去研究一个系统时做的实验不对，那你就形成了不可忽略的扰动，这个对象就很小。不可忽略的扰动在某种程度上改变了整个系统，如果可能，最好还是以不扰动对象的方式来对其进行测量。经典理论假设你可以尽可能减少扰动的范围。不论被观察对象是什么，都有可能找到一种扰动可忽略的实验方法。假设有能力找到扰动可忽略的实验方法其实意味着大小是相对的。一个对象的大小取决于这个对象和你的观察技巧。没有什么是固定的。任何对象都可以视为是大的，只要用的方法正确，即扰动可忽略。

假设你为了检查你所在房间的一面墙而朝它扔了很多球。在你的实验中，你要观察的是这些球在从墙面反弹回来以后落到了哪里。你开始扔球，石膏被砸得满天飞。墙被砸穿，之后，你扔出去的球跟之前的相比反弹路径似乎不太一样了。也许这并不奇怪，因为你的测量方法在墙上弄出了好大的洞。你得出结论，这不是观察这面墙的一个好实验。于是你请来一个不错的瓦匠把墙恢复成原来的样子，然后重新开始。这次你决定把光打在墙上观察从墙上反射回来的光。你发现这种方法很不错。你可以仔细观察这面墙。你利用光对着这面墙观察了好一阵子，其间你观察到的属性都没有改变。

大还是小——那是扰动的大小

用球去观察墙壁时，它很小，因为观察造成的扰动是不可忽略的。而当你用光去观察时，它很大。这种观察方法造成的扰动是可忽略的。这些实验都可以很好地用经典力学来描述，在这些实验中，墙的大小是相对的。实验方法不佳（用球），墙就小，实验方法好（用光），墙就大。

在经典力学中，大小不是内在的东西。找到对的实验方式，任何对象都可以很大。实验结果主要取决于科学家的设计，或者仰赖于他们能否找到正确的实验方式。没有什么是内在的，经典力学的这一观点妨碍了一个好实验的进行。好的实验是指在测量过程中造成的扰动可忽略的实验。换句话说，好的实验并不改变被观察的对象。因此，观察到的对象很大。

大对象的因果关系

能够使任何对象变大的重要性在于，在观察过程中你不会改变它。观察一个对象而不改变它，这一点与经典力学中的因果概念有密切联系。因果方式的定义和应用多种多样。其中一个关于因果的说法是同因同果。这就是说根据物理学定律，一个系统的特点是由先前的事件造成的。换句话说，如果你完全掌握了一个系统的历史细节，你就知道它现在的状态和未来的发展。在这种因果关系的指导下，一位伟大的物理学家、数学家皮埃尔-西蒙·拉普拉斯（Pierre-Simon Laplace，1749—1827）指出如果能精准地知道当前世界的状态，那么未来任何时间世界的状态都可以计算出来。当然，我们无法完全准确地了解世界的状态，但是对于许多系统来说，依据对它们现有状态的准确理解，经典力学可以对未来的事件做出准确预测。精确轰炸时弹壳轨迹的预测、日食的预测就利用了经典力学中的因果关系。

举个很简单但很重要的例子，想象一下某个自由粒子（free particle）的轨道，如飞向太空的石头。没有力作用于自由粒子上，也就是没有空气阻力、重力等作用力。物理学家喜欢讨论自由粒子，因为在所有系统中它们是最简单的。然而自然中绝对不存在自由粒子。就连穿

行于星系间的石头也会受到轻微的重力扰动，受到微光照射，并且时不时撞上星系里的氢原子。虽说如此，自由粒子的讨论还是很有用的，这种状态也可以在实验室里实现。所以我们说的自由粒子是排开可能性的一种假设，是一种真正的自由粒子。

这个自由粒子不久前在动量（momentum）p的作用下动了起来，在我们称为0的时间点，即t＝0时，它位于x点。x是这个粒子在横轴上的位置。图2.5显示的是石头的轨迹，从t＝0点开始。动量p＝mV，m指对象的重量，V指速度（velocity）。地球上的物质都有正常的重量。如果这个石头是在月球上，那么在质量不变的情况下，它的重量只有地球上的1/6，因为月球上的引力要弱一些。

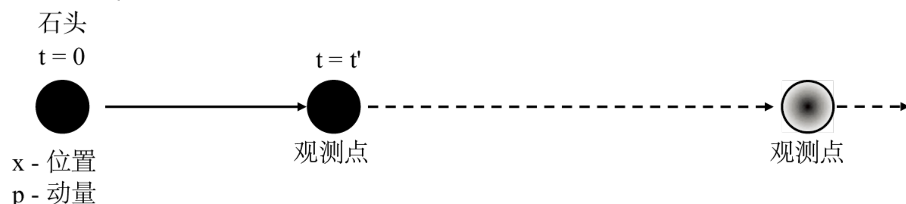


图2.5 以石头形式存在的自由粒子的运动轨迹

定性地思考动量的一种方式是把它看作在两个对象相撞的情况下一个对象可以作用于另一个对象的力量大小。假设一个重50磅的小男孩以每小时20英里的速度朝你奔来，他很可能会把你撞倒。再假设一个重200磅的大人以每小时5英里的速度朝着你的方向移动，他也会把你撞倒。小男孩很轻，跑得很快；而大人很重，移动得很慢。两个人的动量是一样的，都是1000lb英里/小时（lb是英镑单位）。从某种意义上讲，如果撞上你，两个人造成的扰动是一样的。男孩可能撞上你的腿，大人则可能撞上你的胸口。当这种差异不存在时，两个人撞上你的效果就是一模一样的。

动量是一个矢量，因为速度是矢量。矢量有大小也有方向。速度包含速率和方向。每小时向北60英里跟每小时向南60英里是不一样的。二者速率一样，但方向不同。动量有大小，也有方向，这是因为速度有方向。在图2.5中，粒子是从左往右运动的。

t＝0时，我们观察（测量）石头的位置和动量。一旦我们知道t＝0时x和p的值，我们就可以预测稍后石头的运动轨迹。对于自由粒子而言，预测运行轨迹很简单。因为没有力作用于自由粒子上，没有空气阻

力拖慢它的速度，也没有重力吸引它下坠，所以它会继续以直线无限期地运动下去。在t'时，即t＝t'时，石头移动的距离d＝Vt'，距离等于速度乘以石头飞行的时间。因为我们从t＝0开始，所以t'就代表粒子移动的时间，如1秒。在t'时，我们完全知道在哪里可以看到这个石头。我们做个观察，看它在的位置跟我们想的是否一样。显然是一样的，如图2.5所示。我们可以预测稍后它会到达哪里，并且观察到它确实就是在那里，如图2.5的右边所示。我们预测了粒子的位置，而当我们实际去观察时，我们也在预测的地方看到了它。这个石头是按照既定的轨迹运行，遵循了因果关系原则。

不可忽略的扰动

现在来看看图2.6，这里的石头跟图2.5里的石头完全一样。当t＝0时，它在位置x，动量为p。我们也会在t＝t'时对它进行观察。

利用t＝0时，x和p的值做的预测跟我们观察到的结果一致。然而，当t＝t'时，一只鸟撞上了这块石头（原谅我的拙劣画工。这是用鼠标在电脑上画的，我尽力了）。用物理学的行话讲，我们称为鸟石散射（bird-rock　scattering）事件。鸟撞上石头，产生了不可忽略的扰动。因此，可以想到，稍后我们测量到的位置和动量跟利用t＝0时的轨迹得出的预测结果会有出入。根据经典力学的规则，如果我们完全掌握了鸟、石头以及两者是怎么相互作用（相撞）的信息，我们就可以预测鸟石散射后会发生什么。我们可以通过观察验证自己的预测。在经典力学中观察是可能的，因为我们可以找到一种扰动可忽略不计的观察方式。也就是说我们总是能找到一种方式使某个系统变大。重要的是，在扰动可忽略之后，我们依然会发现预测跟现实不吻合，因为预测还是根据扰动之前已知的轨迹做出的。

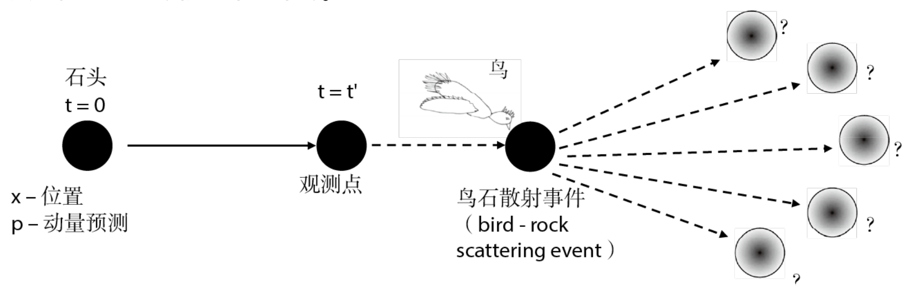


图2.6 以石头形式存在的自由粒子正在沿着轨迹运动。当t＝0时，它的位置为x，动量为p。当

$t=t'$时，它移动到了新的位置，在这里被观察到，并且未来的位置被预测出来。可是，后来一只鸟撞上了这块石头。在t'所做的预测就不再可靠了。

扰动无处不在

量子理论跟经典力学根本的区别在于它对待大小和实验观察的方式。因为这种差异，在量子理论下，大小是绝对的。狄拉克简洁地提出了使大小绝对化的假设。

> 假设：我们改善观察力量的能力有限，伴随的扰动的缩小也是有限度的，而且这个限度是自然万物固有的，不能通过提高技术或者提高观察技能来克服。

这个说法跟古典思维大相径庭。按照这个观点，不论你什么时候观察（测量）某个系统，扰动总是存在；它可能很小，但总是有的。扰动是自然的一部分。测量能力的提高或运用新的观察方法都无法让这种扰动消失或变得更小。

大小是绝对的

狄拉克的说法中的一些观点存在于所有量子理论表述中。他的假设立刻使大小变成了绝对。如果测量带来的最小扰动是可忽略的，那么从绝对意义上讲，这个对象就很大。如果固有的最小扰动是不可忽略的，那么从绝对意义上讲，这个对象就很小。从最根本的层面来说，经典力学并不打算描述从绝对意义上来说很小的对象。在经典力学中只要找到正确的实验方法做观察，任何对象都可以很“大”。因为固有的自然属性，你不可能进行方法改进，从而使观察不改变被观察的系统，这一点在经典力学的发展历程中从未被预见。因此，经典力学不能应对绝对意义上很小的对象。因为经典力学没有能力应对电子、原子等绝对小的对象，所以用它来描述这些对象就很无力了。

图2.7描述了问题的实质。电子是绝对意义上很小的粒子（稍后我们会详细讨论“粒子”这个词的含义，它不等同于经典力学里的粒子概念）。$t=0$时，它正沿着轨迹运动。跟石头一样，我们想看看它实际的

运动跟我们预想的是不是一样，这样我们可以做后续预测。我们采用干扰性最小的方法来观察这个电子：我们让它跟光的粒子光子做了些互动（下面是关于光的性质以及为什么要有一颗光粒子的详细讨论）。下面我们来谈谈这个问题跟图2.5完全不同的原因。因为电子是绝对小的，即便用一个光粒子去观察它也会产生不可忽略的扰动。在观察中电子被改变了。一旦我们通过观察来确定它是不是按照我们预想的方式在运动，我们就不能对它随后的行为做预测了。因果关系适用于不被扰动的系统。观察电子的行为扰动了这个电子。只要你不想看某个系统是否按照你预想的方式在运动，你就可以做预测。因此，因果关系不适用于绝对小的系统。观察行为会破坏因果关系。在计算观察到的绝对小的系统时会出现不确定性（indeterminacy),即某种不定性（indefiniteness）。如果跟随测量产生的最小干扰不可忽略，那么这就是个绝对小的系统。观察绝对小的系统时你不可能不改变它。

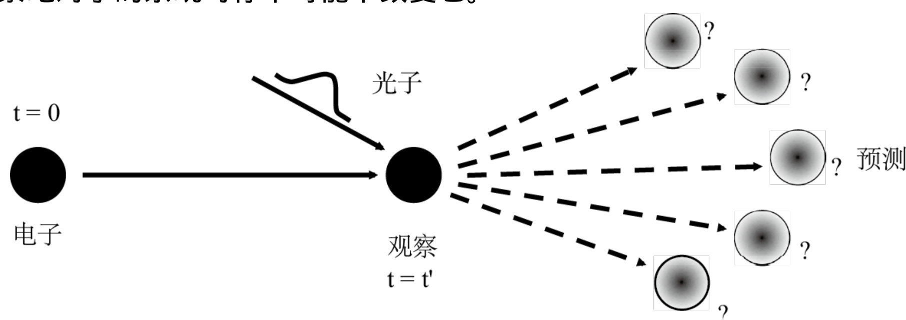


图2.7 t＝0时，电子沿着轨迹运动。t＝t'时，我们通过影响最小的方式来观察它，即让它与一个光粒子，即光子做了交互（后文会详细讨论光子）。电子光子互动产生了不可忽略的扰动。观察后的事情就不能通过因果关系来预测了。

未来无法计算——只有可能性

一旦你对一个量子系统做了观察，你就无法确切地说下次观察会带来什么结果，这跟经典力学是不一样的。这种不确切跟图2.6展示的鸟石相撞并不一样。在鸟石相撞的情况下，原则上还是有可能预测到下次会观察到的结果的，只是比较困难而已。我们需要知道鸟和石头的所有属性，以及鸟撞上石头的确切细节（如鸟和石头的速度、质量以及相撞的角度）。在电子光子的例子中，要确切地预测下一次观察到的结果是不可能的。量子理论能做的只是预测到某种结果的可能性。在薛定谔的猫这个例子中，每打开一个盒子，出现的要么是一只死猫、要么是一只活猫。你不可能知道是哪种情况。打开盒子（观察猫）就改变了猫的状

态，之前是半死半活，打开后要么活、要么死。打开许多盒子后，找到一只活猫的概率是50%，但还是无法预测打开某个盒子（单个测量）得到的结果。薛定谔的猫的问题在现实世界中是无法实验的，因此它不是一个真正意义的量子力学问题。与薛定谔的猫的问题相似的一个现实问题将在下章讨论。薛定谔的猫的问题旨在说明观察可以改变一个系统，在一系列实验中能够确定的只是一种可能性。对于绝对小的真实系统来说，当我们对许多准备好的相同系统做测量时，量子力学理论使我们能计算并理解各种可能性的分布。在接下来的章节中，我们会接着讨论量子力学可能性分布是怎么出现的，在绝对小的系统中伴随测量出现的扰动该怎么思考。

第三章
各种波

要探究测量固有扰动的实质，理解在绝对小的量子力学系统中什么能测量、什么不能测量，我们应该花点时间讨论一下经典波（classical waves）以及光的经典描述。20世纪初，许多实验结果无法用经典力学来解释，这其中就包括关于光的实验结果。首先，我们来讨论一个实验，它似乎说明经典力学运作起来是完美的。在第四章中，我们会再给出一个实验来说明经典力学的描述是不正确的，而且利用经典力学对这个实验进行再分析，表面上说得通，其实并不是这样。其次，我们将给出利用量子理论对这个光试验做的正确分析，这时我们又会回到薛定谔的猫这个问题上。

什么是波

经典波有很多种，如水波、声波、光波（电磁波）。所有的波都有相同的一些属性，包括振幅、波长、速率，以及传播方向（光行进的方向）。图3.1是一条朝x方向行进的波。波的振幅是峰值与谷值之间的“距离”，即从上到下的距离。波长是传播方向上两个峰值或两个谷值之间的距离。这是光循环重复的距离。如果你沿着波移动，向前或向后移动波长的整数倍，看起来像没有变化。波按照一定的速度V行进。

波有速度和频率

波的速度取决于波的类型，关于波的速度我们有必要讨论一下。假设你站在图3.1所示的波边上，波很长，你看不到头和尾。尽管这样，你还是可以利用计时器得出它的速度。当某个峰值点到达你所在的位置时开始计时，等下一个峰值时停止计时。这样你就有足够的信息得出波的速度了。

在单位时间t内，光运行了一段波长的距离d。距离等于速度乘以时间，即d＝Vt（如果你坐在一辆车上，车速V＝60英里／小时，车行驶了1小时，那么你运动的距离d＝ 60英里）。拿一段波长的距离除以走过它需要的时间就可以得到速度，即V＝d/t。看着波行进就像看着一辆很长的列车驶过。你会看到一节一节的车厢。知道了一节车厢的长度以及一节车厢经过所需要的时间，你就可以计算出列车运行的速度。

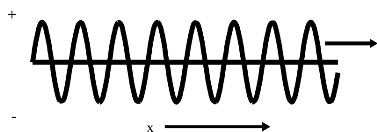


图3.1 朝x方向行进的一条波。黑线处波的振幅为0，这条波沿着0振幅线进行正向和负向振荡。两个峰值之间的距离就是波长。这条波正以速度V沿着x方向行进。

光的另外一个重要属性是频率，它与速度和波长是相关的。在罗马字母都用完了以后，科学家喜欢用希腊字母来指代事情。速度用V表示，距离用d表示，时间用t表示，这背后并没有什么原因，只是经常会这么用而已，所以许多罗马字母都有了惯常的用法。因此，我们后来就开始用希腊字母。通常，我们用λ（lambda）表示波长，用ν（nu）表示波的频率。要知道频率，我们可以借用列车车厢穿过的例子。数一数在一定时间内经过的列车车厢数，你就能知道车厢的频率。如果一分钟内经过了10节车厢，那么频率就是10节／分钟。波的频率取决于在一秒内有多少个周期（峰／谷值）经过了某一点，如果一秒内有1000个周期经过了一点，那么频率ν＝1000/s＝1000 Hz。［s是秒的单位，Hz是Hertz的简写，是为了纪念海因里希·鲁道夫·赫兹（Heinrich Rudolf Hertz，1857—1894）对光理论的贡献。赫兹致力于光理论研究，做了一些关键试验，探测并发现了高频无线电波，从而证明光具有波的属性。］波长、频率和速度的关系为λν＝V。

海洋波

深海中的波在行进时，波峰在海面上，波谷在海面下。一般海洋波的波长λ＝160米（520英尺），行进速度为60千米/小时（38英里/小时）。周期，也就是波峰之间的时间间隔是10秒，所以频率ν＝0.1Hz。振幅是波峰和波谷之间的距离。所以振幅还是比较直观的［波浪到了海

滩就没了是因为在浅水域波谷在海底拖行，被拉慢了速度。波峰运行的速度比波谷要快，它们合在一起就形成了我们在沙滩上看到的碎波（breaking wave）]。

声波

声波是空气中的密度波（density waves）。在标准的音叉上，中C上方的A音符是440Hz。当你敲音叉时，叉振动的频率是440Hz，生成有频率的波，频率$\nu=440$Hz。在70华氏度时，声音的速度V＝770英里/小时，也就是345米/秒。因为$\lambda\nu=V$，440Hz的声波的波长$\lambda=0.78$米（2.55英尺）。声波包含超过平均密度的空气和低于平均密度的空气，有时候空气多，有时候空气少。密度是空气在单位体积内的质量，例如，在一立方厘米里有多少克（g/cm^3）。增加的密度与增加的压力有关，所以你也可以把声波想象成一种压力波，空气的压力以440Hz的频率上升和下降。当声波进入人耳时，压力上下的振荡使鼓膜按照声音的频率移进、移出，在这个例子中，频率就是440Hz。鼓膜的运动把声音传到内耳，内耳里细小的毛跟着声音的频率摇摆。这些毛的运动刺激神经，大脑把这些神经冲动解码成了我们听到的声音。

声波的振幅是最高密度和最低密度（最高压力和最低压力）之间的差。跟海洋波不同的是你无法看到声波的振幅，但是你可以听到不同声波在振幅上的差异。从声波中获取电信号相对简单，麦克风就是这个原理。一旦从声波中生成了电信号，声波的振幅就可以通过测量电信号获得。跟所有的经典波一样，声波也有传播方向、振幅、波长和速度。

经典光波

海洋波和声波的讨论为把光作为光波描述奠定了基础。在光的经典描述中大量解释的麦克斯韦方程（Maxwell’s Equations，因麦克斯韦而得名），光被描述为一种电磁波。这种波有电场和磁场，两者振动频率相同。你应该对电场和磁场有体会，如果你见过磁铁怎么把小的物体吸引过来，那么你就见过磁场效应。磁铁的磁场是静态的，不像光中的磁场是振荡的。你可能也见过电场的效应，在很干燥的一天，如果你用塑

料梳子梳头，就会看到你的头发会吸在梳子上。梳完头以后，拿梳子靠近小纸屑，这些小纸屑会立刻附在梳子上。这些效应都是由静态电场引起的。电磁波既有振动的电场，又有振动的磁场。

海洋波是在水中行进，声波是在空中行进，而光波可以在真空中行进。在真空中，光的速度用c表示，$c = 3 \times 10^8$（米/秒）。光的速度比声音的速度要快100多倍。这也是你会先看到远处的闪电然后才听到雷声的原因。声音行进1英里需要5秒，光只需要0.000005秒，即5微秒。当光不是在真空中行进时，它的速度就慢下来了。光在空气中的速度跟在真空中几乎一样，但在玻璃中的速度只有在真空中速度的2/3。

什么是电磁波？光的经典描述是怎样的？水波有部分在海平面以上振动，有部分在海平面以下振动。声波的空气密度或者说压力在正常值上下波动。在某个体积内，空气的量（构成空气的分子，主要是氧气和氮气）围绕这个体积的平均空气量上下波动。电磁波里有两样东西在振动，一样是电场，另一样是磁场。我们经常会提到电场，这是因为它比磁场更加容易测量。振动的电场就是一种无线电波。在听广播时，广播的天线就是用来探测无线电波的。无线电波其实是低频电磁波。它们跟光波差不多，只是频率更低。电磁波里的电场就在正峰值和绝对值及与之相等的负峰值之间上下振动。无线电天线中的金属有很多电子，磁场可以使它们移动（稍后会详细讨论电子，导电性放在第十九章讨论）。无线电波中振动的电场使天线中的电子也来回振动。收音机里的电子器件放大了天线中的电子振动，并把这些振动转换成电信号，从而使扬声器发出你听到的声波。在经典力学中，我们可以把光想象成振动的电场和振动的磁场，二者振动频率相同并且朝着同样的方向按照同样的速率行进，这也是电磁波名称的由来。

可见光

对于真空中的光，$\lambda\nu = c$成立。可见的波长，即肉眼可见的波长在700nm（红）到400nm（蓝）（nm代表纳米，1纳米等于10^{-9}米或0.000000001米）。可见光的波长很小，光速很快。因此，可见光波的频率很高。红色光$\nu = 4.3 \times 10^{14}$Hz，蓝色光$\nu = 7.5 \times 10^{14}$Hz。10^{14}赫兹等于100万亿赫兹。我们可以把光的频率与声波的频率（440Hz）、海洋波的频率（0.1Hz）做个对比。测量光波的振幅比测量海洋波或声波

要复杂。光的频率很快，就连最先进的电子仪器也无法捕捉到它的振荡。所以我们不测量光波的振幅，也就是振荡电场的振幅，我们测量的是光的强度。强度I与电场E的绝对值的平方成正比，公式为$I \propto |E|^2$（绝对值，符号“｜　｜”，意思是如果有一个符号，不管是正还是负，我们都忽略它，把一切都当作正值对待）。像数字摄像头里的CCD[注]一样的光探测器，测量的是光的量，即强度，而不是光波的振幅。人眼无法直接测量光波的频率，而人耳却可以测量声波的频率。

波的叠加——干扰

包括光波在内的任何一种波都可以叠加起来形成新的波。图3.2的左边是两条相同的波（波长、振幅、传播方向都相同）且它们同相（in phase）（原本这两条波是上下叠在一起的，但是我把它们分开了，方便观察）。“同相”是指一条波的波峰正好与另一条波的波峰重叠，因此，二者的波谷也是重叠的。借助图3.2的虚竖线可以看出，图中的两条波的波峰正好是重叠的。当波处于这种状态时，我们说它们的相位差异是0º。一个波的周期跨360º相位。从波上的任意一点出发沿着一个周期绕360º，你还是会处于同样的位置。当两条同样的波同相时，它们合成的波的振幅扩大一倍。这被称为相长干扰（constructive interference），如图3.2的右边所示。

180º异相的波也可以叠加。如图3.3所示，如果两条波是180º异相的关系，那么一条波的波峰正好对上一条波的波谷，反之亦然（同样，要形成干扰，两条波应该是叠在一起的，这里为了能看清楚而把它们分开了）。借助图3.3的竖虚线可以看出，一条波的波峰正好与另一条波的波谷叠在一起。当两条相同的波180º异相时，波峰和波谷正好相互抵消。举个例子来说，假设峰值为+1，谷值为-1。+1和-1加在一起为0。在图3.3中，上面那条波上为正值的每一点与下面那条波为相同程度负值的点对应，上面那条波为负值的每一点则刚好对应下面那条波相同程度的正值点。因此，如图3.3的右边所示，两条波正好抵消，振幅为零。这种抵消被称为相消干扰（destructive interference）。

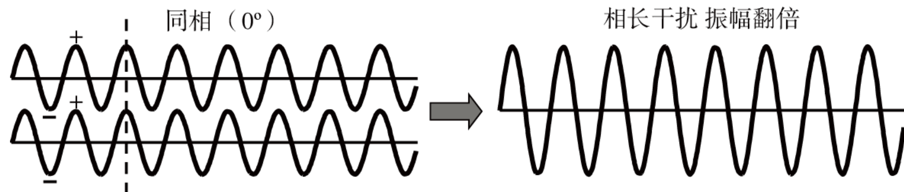


图3.2 两个相同的波同相。波围绕0（水平线）在峰值和谷值之间振荡。两条波的波峰和波谷都重合，它们产生了相长干扰（被叠加在一起），形成的波的振幅是原来的两倍。

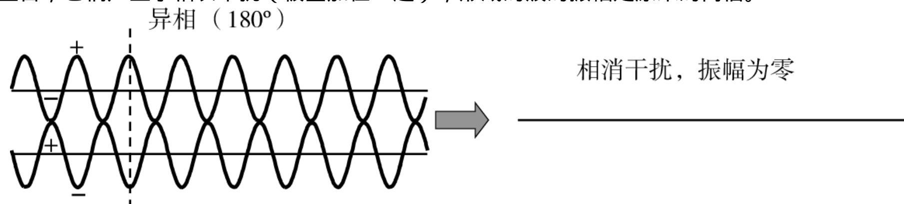


图3.3 两条相同的波180º异相。它们围绕0（水平线）在波峰与波谷之间振荡。上面那条波的波峰正好对应下面那条波的波谷，波谷正好对应下面那条波的波峰。叠加时两条波产生了相消干扰，叠加后振幅为零。

干涉模式和光干涉仪

光干扰时不一定是相互叠加在一起并且朝同一个方向行进的。只要它们在某个空间区域有重叠，干扰就会产生。1980年，戴维斯交响音乐厅（Davies Symphony Hall）在旧金山开放时遇到了些声学上的麻烦。问题虽然很复杂，但是不难看出是怎么产生的。假设你坐在离管弦乐团很远的观众席，当440Hz　A奏响时，声波直面你而来，与此同时，这条波也被你两边的墙反射了。假设你右边的墙和你左边的墙都形成了反射，并且以30º的角度反射到你坐的那一排，这些反射波在有些地方会形成相长干扰，使声音响度增加，有些地方则形成相消干扰，使声音响度减弱。干扰达到顶峰和干扰为零之间的间距是2.4英尺（间距公式见下文）。所以你所坐的位置决定了你听到的440Hz　A是变强还是变弱。当然，有很多频率的声波从很多方向朝你而来。这些声波结合形成的干扰效应扭曲了直接从管弦乐团那边传来的声音。1992年，戴维斯音乐厅两边的墙上装了88扇精心设计的板，从天顶悬垂而下，从而解决了上述问题。里面的任意两块板都不一样。板里装满了沙子，每个重达8500磅。这些板可以防止被墙反射的波进入听众的耳朵。

光也有干扰现象。很快我们就会看到，经典的光干扰模式试验结果是可以复制的。我们在第四章和第五章将讨论当考虑其他试验时，这个经典描述就没有用了。正确的描述需要引入量子力学的叠加原理

（superposition principle），由此我们将重新回到薛定谔的猫这个问题上。

图3.4显示的是艾伯特·亚伯拉罕·迈克耳孙（Albert Abraham Michelson，1853—1931）在研究光波的性质时使用过的干涉仪。1907年，迈克耳孙因“光精准仪器和在仪器帮助下完成的分光和气象调查”而获得了诺贝尔物理学奖。迈克耳孙和他的同事莫雷（Morley）尝试用干涉仪找到光波传播的介质的性质。迈克耳孙-莫雷实验显示光波没有基础介质，即光以太（aether）。光可以在真空传播。太空里没有充满光以太。跟海洋波通过水传播、声波利用空气传播不同，光波从各星球到达地球并不需要介质。在意识到光波与声波不是同种意义的波的过程中，这是很重要的一步。这里我们只想理解使用干涉仪观察到的结果在经典力学中的描述。

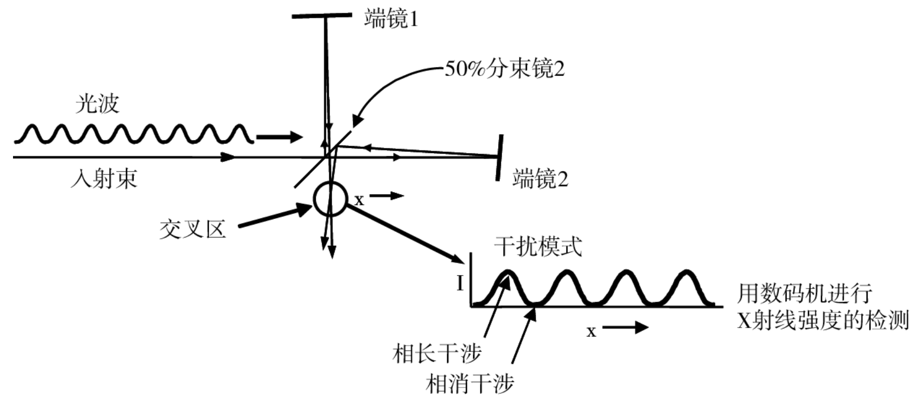


图3.4 进来的光打在反射率50%的镜子上。一半的光通过镜子，另一半的光被反射。干涉仪里每一阶段的光都经端镜反射。每个波束里都有一部分在交叉区以小角度形成交叉。在圈出的交叉区右边是一张放大图，显示的是当两条波束在x方向交叉时的情况。x方向上波的强度有规律地从最大值降到零，形成了干扰模式。

图3.4被看作光波的光束从左边进入装置。光打到一个半反射的“分束”镜上，光的强度的50%被反射，50%通过。关于波的一部分朝一个方向行进，另一部分朝另一方向行进的描述没问题。反射的光直接向上走，被端镜1反射，反射角很小，这样反射波束不会沿着同样的路线返回。反射的光向下走，有部分直接进入分束镜（这部分波束有部分被分束镜反射，但这部分与我们的讨论无关）。这条路径是干涉仪的进程1。原波束有50%进入分束镜打到端镜2上，反射角度也很小。这部分波返回到左边，基本上是原路返回。它又经分束镜反射（进入分束镜不在我们考虑之列）。反射的部分朝下行进，这是干涉仪里的进程2。最终，经过进程1的波束和经过进程2的波束在行进了相同的距离后以小角

度在“交叉区”交叉，如图3.4圈出的部分所示。光波的交叉就像戴维斯交响乐厅的声波交叉一样会产生干扰问题。

图3.4中，波束被画成直线，但是在实验中光束是有一定宽度的。图中的方向x基本与交叉波束形成的角的角平分线（平分角的线）垂直。因为角度很小，方向x基本与波束的传播方向垂直，在图中，方向x基本是水平的。图右下角是交叉区在方向x上的情况的放大图。在图中，纵轴是光的强度I, 横轴是方向x上的位置。因为波束交叉的角度很小，它们之间的相位关系在方向x上各不相同，有些地方是相长干扰，有些地方则是相消干扰。光的强度从最大值到零，又从零回到最大值，然后又回到零，就这样不断变化。交叉的光束形成了相长干扰区和相消干扰区。在强度最大时，光波0º（同相，见图3.2），这些波以相长的方式叠加，使振幅增加。在强度为零时，光波180º异相（见图3.3），它们以相消的方式叠加，正好相互抵消。在交叉区放一片感光底片或一个数码相机测量方向x上不同点的强度就可以观察到这种模式。

对于小角度来说，强度最大值与零值之间的条纹间距，也就是间距$d=\lambda/\theta$，其中λ是光的波长，θ是波束之间的角弧度（1弧度＝57.3度）。如果用的是700纳米的红光，波束之间的角度是1º，那么条纹间距就是40微米，或者说1英寸的1.6‰。这些条纹可以在底片或数码相机上可以观察到。如果角度是0.1º，那条纹间距就是0.4毫米，用肉眼基本可以看到。如果角度是0.01º；那条纹间距就是4毫米（大概是1/6英寸）要有4毫米的条纹，交叉的波束的直径应该大于4毫米。

之前已经说过，在经典描述中，光是一种电磁波，强度与电场幅度（图3.1　光波大小）的平方成正比。接下来，我们不考虑单位。引入多个常量，下文的单位都可以计算出来，但是它们跟我们要达到的目的无关。假设一条波束在干涉仪中的某个进程的振幅是10，强度是100（$10^2=100=10\times10$）。另一条波束$I=100$。这是波束交叉区以外的强度。但波束被分开后，它们的强度和是200。交叉区发生了什么？一些地方波发生了相长干扰，一些地方发生了相消干扰（见图3.4右下角）。因此，要决定交叉地区的强度，需要叠加电场的振幅并将结果平方。交叉区强度达到最大时，波完全同相，相长性地相加。波束1的电场加上波束2的电场，即$E=10+10=20$。干扰模式中的峰值强度$I=E^2=20^2=400$。强度是400，恰好是两个波束没发生相长干扰时自身强度的和。在干扰模式中的零值点，波发生相消干扰。＋10的电场加

上-10的电场，结果为零。电场等于零，所以I＝0。电磁波的相长和相消干扰区交替就形成了干扰模式。有些地方，波相加，形成了我们看到的峰值。有些地方，波相减，结果为零。干扰是波的一个明显特性，干涉仪生成的干扰模式似乎是波现象的一个完美例子。

图3.4显示的干涉仪和干扰模式可以利用经典电磁理论详细解释。干扰模式的细节可以通过麦克斯韦方程式计算。这个和许多其他实验，包括无线电波的传输一样，都可以用经典理论描述。因此，把光作为波来对待的经典力学一直到20世纪初都被看作是正确的。然而，我们在第四章将讲到爱因斯坦对光电效应的解释是如何引起人们对经典电磁理论这座美丽、看似无懈可击的大厦的根本性反驳。

---

1. CCD，charge coupled device，感光耦合元件，在光打过来时发出电信号。

第四章
光电效应和爱因斯坦的解释

19世纪末，经典电磁理论仍是经典力学最大的成果之一。它能够解释很多实验观察到的结果。但是，到了20世纪初期，新的实验对光波的经典理论描述提出了挑战。有一个实验尤其如此，这个实验连同它的解释暴露了看似无懈可击的光波理论的一个根本问题。

光电效应

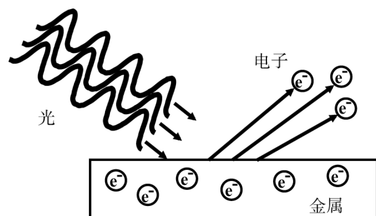


图4.1 光电效应。光打在金属上，电子（带负电的离子）逸出。在经典力学的描述中，光视作波，波与金属中的电子相互作用从而使电子飞出。

这个实验就是观察光电效应。在光电效应中，光打在金属表面，正常情况下，电子从金属中飞出。这里，为了达到目的，电子都是带电的粒子。电子带的是负电（稍后我们会发现电子并不是严格意义上的粒子，正如光不是波一样）。由于电子是带电的粒子，要发现它们很容易。它们可以在探测装置里生成电信号。图4.1显示的是光电效应的示意图，进入的光被视作了波。

我们可以测量到跳出金属的电子的数量和它的速度。对于某种具体的金属和给定颜色的光（例如蓝光）来说，电子以一种既定的速度逸出，逸出的电子数取决于光的强度。如果光的强度增加，那么出来的电子会增多，但是每一个电子的速度都相同，不受光的强度的影响。如果光的颜色由蓝色变成了红色，电子的速度减慢；如果颜色越来越红，电子的速度就越来越慢。光红到了一定程度时，电子就不再逸出了。

波图无法解释

经典理论应用在这些观察结果上出现的问题在于这些结果并不完全与光的波图一致。首先是强度关联。在波图中，光的强度越大意味着波的振幅越大。任何浸入过海洋波的人都知道小波打在身上很轻柔，大波袭过来力道就很重。如图4.2所示，低强度的光是一种振幅很小的电磁波，这种波“打”在电子上应该是很轻的，电子从金属中出来的速度应该是相对较慢的。相反，强度大的光伴随着大的振幅，这种大振幅“打”在电子上的力道应该很大，电子应该是以很快的速度飞出金属的。

其次，跟光波一起的还有一种振荡的电场。电场以光的频率在峰值和谷值之间晃动。当电场是正值时，电子会被拉到一个方向；当电场是负值时，则会被拉到另一个方向。因此，振荡的电场把电子扔来扔去。依照经典理论，如果波的振幅足够大，它会把电子扔到金属外面。如果振幅再大点（强度更高），它会以更大的力度把电子扔出，电子离开金属的速度应该更快。可是，观察到的结果并不是这样。当光的强度增加时，电子离开金属的速度不变，只是离开的电子更多了。

再次，当光变成红色（波长更长）时，不论强度多大，电子离开金属的速度都在减慢。即便是在波图里波长更长的光力量更弱，但是强度依然可以提高，形成振幅更大的波，从而加快电子飞离金属的速度。但是，对于偏蓝色的光的波长而言，提高强度只能使更多电子飞离金属，如果是给定颜色的光，那么电子离开金属的速度都相同。

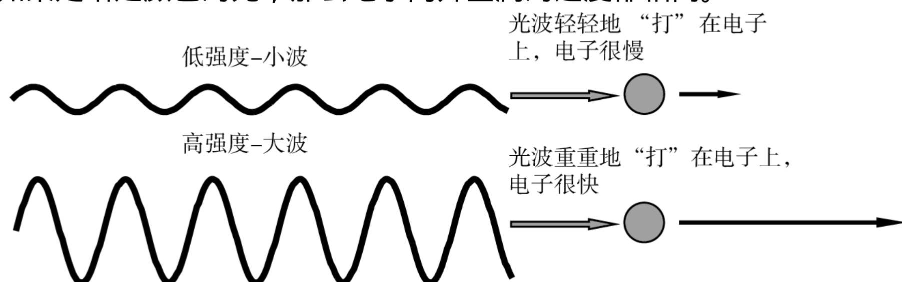


图4.2 波图下光电效应中的强度关联。低强度的光波的振幅更小。因此，波“打”在电子上很温柔，电子离开金属的速度很慢。高强度的光波的振幅更大。大波打在电子上的力道应该很重，电子将以很快的速度离开金属。

最后，当颜色变得足够红时，电子就不出来了。电子和金属之间有种束缚的力量，也就是说，带负电的电子被带正电的金属原子核所吸引（原子和金属将分别在第九章和第十九章详细讨论）。在没有光的情况下，正是这种束缚力使电子留在金属内。在波图中，强度总是可以提到

足够高的程度，使振荡的电场振幅大到足以克服这种束缚力。如果你真在海里，一股小波浪不会把你击倒，但是如果波浪越来越大，最终它们会破坏脚掌与海底地面的束缚力，把你冲飞。但是对光子而言，当光的颜色足够红时，不论波多大，电子与金属之间的束缚力也无法被冲破。

爱因斯坦的解释

这些实验的结果是，光的波图能很好地描述图3.4中的干扰模式，但是不能合理解释光电效应。1905年，爱因斯坦（Albert Einstein，1879—1955）对光电效应做出了解释。1921年，爱因斯坦因“对理论物理学的贡献，特别是发现了光电效应定律”获得诺贝尔物理学奖。这听起来也许略微令人诧异，一向以相对论闻名的爱因斯坦因为解释光电效应而获得了诺贝尔奖，其实这个解释是经典力学向量子理论过渡的重要一步。

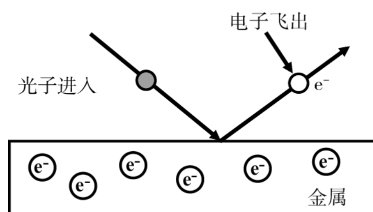


图4.3 在爱因斯坦的描述中，光是由一种叫作光子的光“粒子”的分立量子构成的。在光电效应中，一个光子击中一个电子并把它踢出金属。

爱因斯坦说光不是由波而是由光子（photons）和量子（guanta）构成的。在光电效应中，光子是以粒子而不是波的形式运动。所以说，一束光是由很多光子组成的，每一个光子都是一个分立的粒子（稍后我们会详细讨论，这些不是经典意义上的粒子）。如图4.3所示，一个光子“打”在一个电子上，使它从金属中逸出。这个过程就有点像在撞球游戏中用母球撞一个静止的球，把它送到桌子的对面。母球撞击静止的球时，把能量以动能的形式传给了它，也就是传给了它运动的能量。撞击使母球放弃了自己的能量，而使被撞击的球获得了能量。

光束由很多光子组成，但一个光子只能让一个电子从金属中逸出。

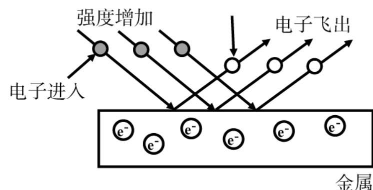


图4.4 光束的强度增加对应的是光束中的光子的增加。更多的光子可以击出更多电子，因此，强度加大的结果是更多的电子从金属中飞出。

当光的强度增加，组成光束的光子增多。如图4.4所示，更多的光子打在金属上，击中更多电子并使其逸出。因为一个光子只能击到一个电子，所以加大光束的强度并不能改变电子逸出的速度。在撞球中，被击中的球的速度取决于母球移动的速度。假设有两个母球以同样的速度同时朝两个不同的球击出。在击中后，被打中的球会以相同的速度移动。当更多某种颜色的光子打在金属上时，更多的电子被击出，但是所有电子飞出的速度都相同。与波图不同，增加强度并不能增加击打电子的力度，增加强度只能产生更多光子打在更多电子上。不管光子数量有多少，每一个光子打在电子上产生的影响是一样的。因此，电子飞出的速度不因强度而改变。

红光的电子速度比蓝光慢

在解释为什么光的颜色变红（波长更长，能量更低）使电子逸出的速度变慢时，爱因斯坦使用了首先由普朗克（Max Karl Ernst Ludwig Planck，1858—1947）提出的一个公式。普朗克在解释另一个包含光的现象——黑体辐射（black body radiation）时，首先提出能量来自叫作量子的分立单元。当一片金属或是其他材料被加热到很高的温度后，它会发热、发光。如果很烫，这个材料会变红。例如，调的很高的电炉炉火或空间加热器里的加热器件，随着温度的上升，颜色由红变蓝。不仅仅只有金属是这样，星球也是。红色的星球温度相对较低；黄色的星球，如太阳，温度相对较高；蓝色的星球温度非常高。经典物理学无法解释从一个热的物体中发出的每种颜色中带有的光的量。普朗克引入一个新的概念后做的解释到现在都还说得通，这个新概念就是一片金属里的电子只能以一定的离散频率“振荡”。这些频率之间的能量梯级被称为量子。1918年，普朗克获得诺贝尔物理学奖，作为“对他发现能量量子

从而推动物理学进步的认可”。普朗克发现能量量子后就出现了“量子力学”这种说法。

普朗克引入一个公式，描述了电子的频率与它们的能量之间的关系，$E=h\nu$，ν是我们在第三章讨论过的频率，h被称为普朗克常量。在等式中，$h=6.6\times10^{-34}J\cdot s$,J是能量单位焦耳（Joule），s指秒。在公式中，ν的单位是Hz，或者说1次/秒。因此h与ν相乘就形成了能量单位J。在描述黑体辐射的时候，普朗克假设能量E只能在离散的梯级发生改变。意识到在原子层面能量能在离散量子中变化标志着量子力学的开端。

爱因斯坦提出普朗克方程也适用于光子，因此光子的能量取决于它的频率ν，$E=h\nu$。爱因斯坦利用这个方程解释了为什么红光下电子的运动比蓝光下要慢，红光的频率比蓝光的低。因此，红色光子的能量要比蓝色光子的能量低。在撞球的比喻中，蓝色光子撞上电子的力度比红色光子撞上电子的力度要大，因此被蓝色光子撞到的电子的速度比被红色光子撞到的电子的速度大。有了这个概念，就不难理解为什么光越来越红时，从金属中跑出来的电子的速度就越来越慢。

太红的光并不能使电子逸出

另外一个有待解释的现象就是，为什么当光红到一定程度后电子就不逸出金属了。爱因斯坦解释了这个现象。当电子被光子从金属中弹出时，它带着一定的动能。动能指跟它的运动相关的能量。能量越大，电子移动得越快。动能是E_k，下标k代表动（kinetic)。动能的公式：$E_k=1/2\times mV^2$，m是质量，V是速度。逃出金属的电子的速度与它的能量相关，而能量又与把它踢出金属的光子的能量有关。能量大的光子会给电子更多动能，电子也就跑得更快（V更大）。正如前面提到的，电子是被一种束缚力束缚在金属里，我们称这个力为E_b，下标b表示束缚（binding）。逃出金属的电子的动能等于光子能$E=hv$减去束缚能E_b。所以，电子的动能$E_k=hv-E_b$。要使一个电子从金属中逸出，光子能hv应该大于束缚能E_b。当光变得越来越红（波长λ更长），v就变得越来越小，因为$v=c/\lambda$，c是光的速度。红色达到一定程度后，hv就小于E_b，电子就不再从金属中逸出。增加强度只能增加打在金属上光子的数量，但这些光子都没有足够的能量使电子逸出。

当光子变得足够红（能量低到一定程度）以后，电子不再逸出金属，这个可以通过小孩的雷德洛夫（Red Rover)游戏来理解。在游戏中，一排小孩站在空地上，手牵着手。另一队的一个小孩朝着这一排小孩冲过来。如果跑得非常快（有很高的能量），那么就可以冲破这条人线继续向前跑，不过之后速度会慢下来；如果跑得慢点，还是能冲破那条人线。但是，如果慢到了一定的程度，就无法冲破那条人线了，因为能量不足以克服把这条线连在一起的能量。

逸出的电子有多快

感知电子从一片金属中逸出时的速度是件很有意思的事。不同的金属束缚能不同，或者说逸出功不同。一块金属的束缚能可以通过不断将颜色调红直至光子无法使电子逸出时的波长来判断。对束缚能小的金属来说，一般电子逸出的截止波长是800nm。$\lambda=800nm$，$v=3.75\times10^{4}Hz$，$E_b=hv=2.48\times10^{-19}J$。如果我们把波长为525nm的绿光照到金属上，光子的能量是$3.77\times10^{-19}J$。电子逸出金属的动能$E_k=hv-E_b=1.30\times10^{-19}J$。利用$E_k=1/2\times m_eV^2=1.30\times10^{-19}J$，我们可以计算出电子移动的速度，其中$m_e$是电子的质量，$m_e=9.11\times10^{-31}kg$。将$E_k$的方程乘以2再除以$m_e$就得到$V^2=2(1.30\times10^{-19}J)/m_e=(2.60\times10^{-19}J)/(9.11\times10^{-31}kg)=2.85\times10^{11}m^2/s^2$。这个值是速度的平方。取平方根，得到$V=5.34\times10^{5}m/s$,大约是100万英里/小时。

经典电磁学理论将光描述为波，这在描述包括干扰在内的很多现象时似乎都没有问题，但是它无法解释光电效应。爱因斯坦解释了光电效应，但现在光不再是波了，经典力学对干扰的描述会怎样呢？调和光电效应和干扰的讨论把我们带到了量子理论的源头，重新回到薛定谔的猫这个问题上。

第五章
光：是波还是粒子

第四章讨论了光电效应的解释，因为这个解释，在图3.4中讨论的干涉仪相关的实验需要有个新的理论描述。要在不与光电效应的描述相冲突的情况下理解干涉仪实验，我们需要跨越一大步，用量子力学而不是经典力学的思考方式来解释。第二章讨论绝对大小时，我们说对于从绝对意义上讲很小的系统，测量时总会产生不可忽略的扰动。但是，我们并没有讨论这种扰动的性质或影响。现在，我们要来看看物质的真正特点，看看我们在做测量时发生了什么。

现在的问题是光波被用来解释图3.4的干扰现象，但是光的粒子，叫作光子的量子被用来解释图4.3和图4.4里的光电效应。光波的经典描述用到了麦克斯韦方程，它以量子的形式解释了干扰。光波的数学表现形式为波函数。一个函数是用数学对某件事做描述，在这里描述的对象是光波。它描述了振幅、频率和光波的空间位置。进来的光波被描述成单个波函数。在经典描述中，光波一半打在具有50%反射率的分光镜上，一半进入干涉仪中的任一进程（见图3.4）。现在有两条波和分别代表它们的两个波函数。这两个波函数描述的两条波都是最初射进来的光波强度的一半，且这两条波分别处于不同的位置，分别在不同的两个进程。当这些波函数在数学上被结合在一起以描述图3.4圈中的交叠区域时，干扰模式就可以计算出来。一切都很顺利，以至于大家觉得同样的数学式也可以用到光子上。

对干扰的经典描述并不适用于光子

图5.1显示的也是干涉仪，跟图3.4几乎无差，只是进来的光束是由光子构成的。起初大家认为当光束打在50%反射率的分光镜上时，一半的光子会进入进程1，另一半会进入装置中的进程2，然后打在镜子2上。之后，光子会被端镜反射，再次打在分光镜上，每个进程里的光子又会有一半在交叠区交叉。当装置里的一个进程的光子与另一个进程里

的光子出现干扰时，干扰模式就出现了。经证明，这种想法是错误的。

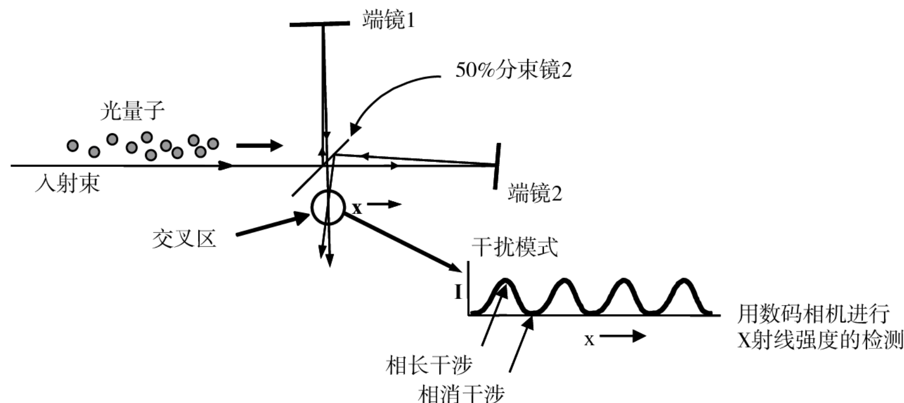


图5.1 由光子构成的光束打在50%反射率的反射镜上。最初关于光子的干扰效应的不正确描述是半数的光子会进入干扰仪的一个进程，另一半进入另一个进程。每个进程处的光子在交叠区交叉，两个不同进程里的光子形成干扰，产生干扰模式。这种认为一个进程里的光子与另一个进程里的光子相干扰的想法并不正确。

要描述干扰效应，所用的数学表达式，即麦克斯韦的波函数并没有改变。只是波函数被重新定义了。波函数描述的不再是在某个空间区域，如干涉仪的进程1和进程2处的电磁波的振幅，而是某个空间区域内光子的数量。之前，波函数被拿来求某个空间区域内波的振幅，且这个振幅可以用来计算强度。在重新定义后，波函数被用来描述在某个区域内，如干涉仪的进程1处有多少光子，强度还可以计算出来。这样重新定义似乎很合理，但它是错误的！要正确地做描述需要运用量子力学的思维。

一半光子进入干涉仪的一个进程，另一半进入另一个进程，之后二者汇合，形成干扰，这种描述存在多处误区。要揭示这种描述出现的问题，最简单的一个实验就是干扰模式与强度的关联（图5.1的右下角）。在干涉仪的交叠区观察到干扰模式的形式与形成它的强度之间没有关联。用给定的探测方法，如感光底片或数码相机观察时你会发现如果强度越强，捕获一个清晰的模式花的时间就越短，但是模式形状并不会因此而改变。也就是说，峰值和零值的分隔与形状没有变化。在第三章我们说过模式的周期取决于光束的交叉角以及光的波长，它并不取决于强度。如果强度减弱，收集这个模式要花更长的时间，但是收集的模式在形状上并不会发生改变。一个标准的红激光笔功率是1mW（毫瓦），也就是千分之一瓦，即0.001J/s（焦耳/秒）。红光的波长$\lambda = 650$nm。可以利用公式$\lambda\nu = c$和$E = h\nu$，其中，h是普朗克常量，ν是光的频率，c是光的速度，波长为650nm的光的一个光子大概是3×10^{-19}J。所以1mW

激光笔每秒大概释放3×10^{15}个光子，也就是每秒3000万亿个光子。如果这就是输入干涉仪的光束，那么干扰模式就很好记录了。事实上，如果条纹间距足够大的话（见第三章在图3.4附近关于条纹间距的讨论），你可以用肉眼看到干扰模式。

假设强度不断被调低，很快你就看不见干扰模式了，这是因为人眼并不是敏感的光探测器，但你还是可以用感光底片或是数码相机记录下来的。记录下来的模式都是一样的。把强度调低到原来的三千分之一，就是1万亿每秒，模式不会变。下面来看看分别有半数光子进入装置的其中一个进程这个说法。把强度降低至10亿光子/秒，模式还是一样。进一步降低至1百万光子/秒，还是一样。继续调低强度直至每秒只有一个光子进入装置。这时模式还是没有发生变化。在每秒一个光子的情况下，想要记录足够多的信号以找到干扰模式要花很长的时间，但如果真等上那么长的时间，你会发现你看到的模式还是一样的。

当每秒钟只有一个光子进入干涉仪时，一次就只有一个光子进入这个装置。光子在干涉仪里穿行的时间为一亿分之一秒（10^{-8}s）。一秒只有一个光子的话，仪器里根本不可能同时有一个以上的光子，但是记录下来的干扰模式仍然是一样的。修改过的关于光子的干扰模式的经典描述是半数的光子进入进程1，半数进入进程2。进程1的光子与进程2的光子作用形成干扰模式。如果装置里一次只有一个光子，那就没有其他的光子可以和它相互作用。“分别有半数的光子进入仪器的其中一个进程”预示着当强度低到一定水平时，干扰模式就会消失。而在强度很低时，干扰模式并没有消失。这个模式是错误的。

重新描述干涉仪里的光子

这里就需要在思维上来个大切换，回到薛定谔的猫的实验上来。如果一次只有一个光子进入干涉仪，干扰模式怎么出现呢？对这个问题的理解以及对整个量子力学本质的理解都是基于数学形式体系的概念，这个概念与马克斯·玻恩（Max Born，1882—1970）的工作密不可分。1954年，因为“对量子力学的基础研究，特别是对波函数的统计学诠释”，玻恩获得诺贝尔物理学奖。这个诠释多被称作哥本哈根诠释（Copenhagen interpretation）。

干涉仪实验正确的描述其实是干涉仪里的两个进程都是光子要经过的。这是很大的跨越。单个光子遇到50%反射率的分光镜，这意味着光子有50%的可能性被反射，进入干涉仪的进程1（见图5.1），还有50%的可能性是进入进程2。按照经典物理学思维，我们会说光子只能二选一，要么进入进程1，要么进入进程2。然而事实并非如此。光子在遇到分光镜后状态就发生了改变。如果一个光子是朝进程1移动的，这种运动状态被称作“转化状态1”（translaltion state 1），简称T1。如果光子移动到了进程2，这种运动状态被称作“转化状态2”，简称T2。光子与分光镜交互以后，它的状态不是T1就是T2。有些情况下，光子同时处于T1和T2的状态。这听起来很奇怪。一个光子同时存在于两个空间区域。这时它是处于一种叠加转化状态，即T＝T1＋T2。这是T1和T2均等混合的状态。

光子处于叠加转化状态，T＝T1＋T2，因为这就是它为人所知的一点。它有50%的可能性会处于进程1（T1），也有50%的可能性处于进程2（T2）。玻恩的波函数诠释说明这个波不是真正意义上的波，不是指振荡电磁场的振幅波。波函数描述的是“一种可能性振幅波”。关于光子的波函数的错误诠释认为这个函数只能表明装置里的每一个进程有多少个光子，即在一个空间区域内有多少光子。正确的诠释其实是波函数描述的是在某一个空间区域内找到一个光子的可能性。这一正一误诠释之间的差别似乎不是那么大，但是下面会进一步说明这其实是我们看待自然的视角的一个完全转变。在经典力学关于光的描述中，强度与电场振幅的绝对值的平方成正比，这又是由波函数的振幅推导出来的。在玻恩诠释中，某个空间区域的波函数的绝对值的平方的结果是在这个空间区域内找到一个粒子的可能性，这里的这个粒子就是光子。

光子与自己相干扰

光子碰到分光镜之后可能会出现两种可能性振幅，一个是在进程1的，另一个是在进程2的。总的可能性振幅波T是可能性振幅波T1和T2的叠加。碰上分光镜之后，每个光子都处于T1＋T2的状态。由于在分光器之后出现了两种可能性振幅波，这两种波会在交叉区交叉。干涉仪里的单个光子和两种波相关联，即T1和T2。这两种波之间的干扰决定了找到光子的可能性，靠近波峰，就说明找到的可能性很高，在零值点说明

找到的可能性很低。光子会与自己相互干扰，这是因为它在干涉仪里是由两种波组成的，这两种波会相互干扰。因为每个光子在碰到分光镜之后都处于T1＋T2的叠加状态，所以调低强度不构成影响。一个光子进入干涉仪后生成了两种关于可能性的振幅波。因此，总是会有一对波生成干扰模式。

光子可以同时存在两个地方

面对玻恩的诠释，经典力学理论家的第一反应就是“这太疯狂了”。我们真的要去相信一个光子可以同时存在于两个地方吗？在遇到分光镜以后，光子产生的状态是T1＋T2。这个T1＋T2的状态意味着从某种意义上讲，光子同时存在于装置里的两个进程中。如果真是这样，我们为什么不能通过测量来看看光子究竟在哪儿呢？对进入装置里的数以万亿计的光子做个测量并没有太大帮助。如果我们在进程1处放一个测量工具来观察那边有多少光，我们会看到一半的光。可是这并不能告诉我们想知道的答案。也许，各有半数的光子进入了其中一个进程，因此我们看到了一半，又或者每个光子进入每个进程的概率都是50%。正确的实验是利用这种低强度的光，使每次进入装置的光子只有一个。

想象一下在实验中我们一次只朝干涉仪里投放一粒光子。我们利用敏感的光探测器来探测光子。有了这种等同于超级数码相机的科学仪器，这是完全可行的。我们把探测器放在干涉仪的进程1处。光子进入装置之后我们就可以探测到它。我们看到的整个光子，而不是半个光子。又有一个光子进入了装置中,我们没有看到一个光子。又有五个光子进入了装置。我们探测到了其中两个，没有看到另外三个。在这么做了很长时间之后，我们发现50%的光子能被放在进程1的探测器观察到。我们还发现没有干扰模式生成。事实上，在之前干扰模式会出现的区域，我们只观察到一个亮点（没有振荡模式）。

观察会带来不可忽略的扰动或改变状态

发生了什么？光子到达分光镜以后就处于T1＋T2的叠加状态。可是光子是绝对意义上很小的粒子。观察行为导致了不可忽略的扰动。当我

们把光探测器放在装置的进程1处时，我们对光子的位置进行了观察。这种观察行为使这个系统跳出原来T1＋T2的叠加状态，变成要么是T1、要么是T2的纯粹状态。叠加波函数就“收缩”成了构成叠加的纯粹状态中的一种。如果系统跳到T1的状态，光子就被发现。当然，一旦进入光探测器，它就不会继续通过干扰仪传播了。如果光子跳到T2状态，那么它就不会被位于进程1处的光探测器探测到，它会继续传播，最终到达设有计量仪器、可以观察干扰模式的区域。然而，由于光子处于纯粹的T2状态，它只有一种可能性振幅波。当它到达“交叉”区域（见图5.1的底部）时，没有另外一种可能性振幅波与它产生干扰。因此，不会有干扰模式。当每个光子以纯粹的T2状态穿过装置，像子弹一样打在探测器上的某一点时，形成的只是一个单点。这个点的大小（直径）跟最初进入装置的光束的大小一样，但是没有空间上的干扰模式。

回看薛定谔的猫

在干涉仪进程1处用光探测器观察光子位置使光子从T1＋T2的混合叠加状态跳到了要么是T1、要么是T2的纯粹状态。在单个的测量中，你不可能知道观察中生成的是哪个状态。变成T1和T2的概率都是50%。在做了很多次测量后，我们知道跳到T1的可能性是50%，但是你无法预先说出某次观察中会发生的情况。这是我们在第一章谈到的薛定谔的猫在物理界的真实呈现，在薛定谔的猫的问题里有1000个盒子，每个盒子都有一只猫。每只猫都处于50%活着、50%死掉的叠加状态。在这种非实体的启发式场景中，一个盒子被打开时我们就对猫的健康状态做了观察。有时看到的猫是活的，有时看到的猫是死的。在打开所有盒子后，我们知道发现一只活猫的概率是50%，但是你绝对不可能在打开某个盒子之前，也就是观察之前预测出你会发现一只活猫还是一只死猫。在打开盒子之前，猫处于半死半活的叠加状态。观察的动作带来了不可忽略的扰动，使猫从叠加状态变成了要么死、要么活的纯粹状态。在第一章我们也讨论过，一只半死半活的猫这种叠加状态不会也不可能存在，但是干涉仪实验作为一个真实的例子体现了薛定谔的猫要阐述的观点。

利用50%反射率分光镜，光子很容易就被置于包含两种转化状态的叠加状态。当它处于叠加状态时，你无法判断它是在装置的进程1处还是进程2处。唯一知道的是如果对光子的位置做个测量，测量会产生不

可忽略的扰动。这种扰动将使系统的状态发生改变，从处于干涉仪两个进程的概率分别为50%的状态变成要么处于这一进程、要么处于另一进程。当光子的可能性振幅波相互产生干扰时就出现了干扰模式。叠加状态的两个组成部分，即加起来构成干涉仪中光子的总可能性振幅的T1和T2会相互干扰。如果对光子的位置进行观察，观察到的结果会是光子要么处于装置的进程1，要么处于进程2。不过观察这一行为使系统发生了改变，它不再处于叠加状态。可能性振幅再也不是由可以相互干扰的两个部分组成，干扰模式就此消失。因此，干涉仪中的光子真实地反映了薛定谔的猫所表达的理念。

回看光电效应

第四章从光子的角度对光电效应做了描述，光子是光中的粒子，在某种意义上就像光中的子弹一样。一个光子击打一个电子，使其从金属中逸出（见图4.3）。光电效应的描述显示经典力学中把光作为电磁波来描述是不正确的。要解释光电效应和光子可以生成干扰模式这个事实，我们需要引入一个新的概念。玻恩把波函数诠释为一种可能性振幅波，这给光子赋予了一些像波一样的必要特征，这样光子就可以生成干扰模式。然而，在结合干涉仪讨论可能性振幅时，我们只能基于两块相当大的空间区域考虑光子的位置，光子处于T1＋T2的叠加状态，进入干涉仪的进程1和进程2的可能性均等。光电效应预示着光子是很小的。在第六章我们可以了解到可能性振幅波的叠加是如何生成一个尺寸很小的光子的。这些概念将带我们了解量子力学中很核心且非经典的一面，那就是海森堡不确定性原则（Heisenberg Uncertainty Principle）。

第六章
光子的大小和海森堡不确定性原则

在第五章中，我们知道干涉仪中的光子会与自己形成干扰。从某种意义上讲，光子可以同时存在于多个地方。光子的位置是用一种可能性振幅波来描述的。它不同于水波、声波或是经典电磁波。与光子（或者其他电子等粒子）一起的波描述的是在某个空间区域找到这个粒子的可能性。在干涉仪问题中（见图3.4和图5.1），一个光子同时处于进程1和进程2，在这两个空间区域找到这个光子的可能性相同。要更详细地理解并描述光子的位置，我们有必要多讨论一下波的各个方面。我们需要知道可能性振幅波的性质，特别是要知道它们是怎么结合，对它们进行测量时会发生什么。

最简单的是讨论自由粒子，第二章中我们提到过这个概念。自由粒子可以是光子、电子或棒球，没有力作用于其上的就是自由粒子。也就是说没有重力、电场或磁场，没有光子击打电子，没有棒球棒击打棒球，没有空气阻力，等等。没有力作用于粒子上时，它就有既定的不变动量。因此，它会朝着一个既定的方向移动，一直朝那个方向移动。我们可以随便给这个方向命名，比如，方向x，把它图形化，想象一下图的横轴是x。我们把x轴选作粒子沿着移动的方向。我们结合图2.5讨论了一个经典的粒子沿着x轴以经典动量p移动的情况。下面我们来讨论一下动量为p的量子粒子的性质。

粒子有波长

对于光子来说，动量$p=h/\lambda$，其中h是普朗克常量，λ是光的波长。由此可知动量与光的波长（颜色）相关。1929年，路易·维克多·德布罗意（Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie，1892—1987）王子因为“发现电子的波特性”获得诺贝尔物理学奖。德布罗意从理论层面说明像电子、棒球这样的粒子也可以用波来描述。电子或任何一种粒子的波式描述中的波跟光子中的波类型是一样的，也就是第五章介绍过的可

能性振幅波。

与粒子一起的波长λ＝h/p。这个公式是前面光子动量公式的简单变形。把光子动量等式的两边都乘以λ再除以p就得到了关于这个粒子的波长。德布罗意的重要成果是发现电子、棒球等物质粒子中存在的动量与波长之间的关系同样也存在光子（光）中。因此，对光子的属性做的描述，基本与电子和棒球的一样。与粒子相关的波长被称作德布罗意波长（下一章我们会结合实际来看为什么棒球看起来好像没有波属性，而光子和电子却看起来有波属性）。

自由粒子的波函数长什么样

动量为p的自由粒子的波函数长什么样？别忘了波函数描述的是在空间的某个地方找到粒子的可能性。图6.1显示的是动量为p的自由粒子的波函数。之前我们说过，波函数中与粒子相关的波长λ＝h/p。在图6.1中也可以看出，自由粒子的波函数包含两种波，一个是波函数的实部（real），另一个是波函数的虚部（imaginary）。这两部分是对等的。虚是个数学术语。它并不意味着某种程度上虚的部分不如所谓的实的部分重要。这只是为区分两个部分而使用的说法，不过它们在数学上的呈现方式确实有差别。波函数的实部和虚部波长相同，但是移动了1/4波长。也就是说一个波相对于另一个波在相位上移动了90º。波函数的两部分不会相互干扰，既不相长，也不相消，这是因为从数学意义和本质上说二者是相互垂直的。

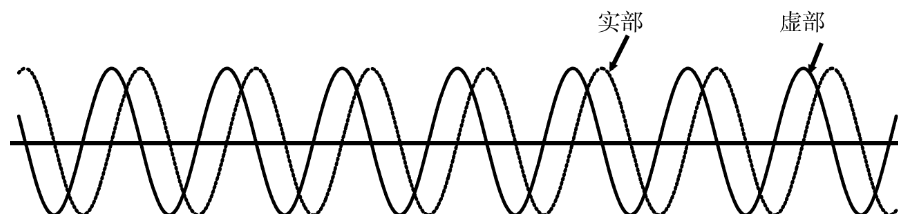


图6.1 动量为p的自由粒子的波函数，其波长为λ＝h/p。量子力学的波函数包含两个部分：实部和虚部。两部分波的波长相同。只是它们之间隔1/4个波长，相当于相位移动了90º。这两部分是相互分离的。它们彼此不会相长、也不会相消似的干扰。对于有既定动量p的自由粒子，其波函数从正无穷扩展到负无穷，即从＋∞ 到-∞。

空间布满既定动量的粒子

图6.1显示了波函数的一个重要特性，即它从正无穷延伸（＋∞）到负无穷（-∞）。图6.1显示的只是一个很小的空间区域内的波函数的一部分，我们无法在一张有限的纸上从＋∞画到-∞。图中的波会向左、向右一直延伸。在所有的空间都是如此。这就是说对于既定动量为p的量子力学粒子来说，我们沿着x轴上的任一点找到它的概率是相同的。纵轴是在某处找到这个粒子的可能性。实部（虚线部分）和虚部（实线部分）在峰值和谷值之间振荡。两部分都存在为零的地方。波函数在峰值和谷值之间振荡并不是重点。在借助图5.1以量子力学的方式解释光子的干扰时，我们引入了玻恩的波函数诠释。根据玻恩的波函数诠释，把某一空间区域内的波函数的绝对值平方，得到的是在这个区域找到一个粒子的可能性。当波函数被平方以后，它就只存在正值了，就像$2^2=4$，$(-2)^2=4$一样。在图6.1中你会发现当一个波为0时，另一条波要么处于峰值，要么位于谷值。当一条波很小时，另一条波就很大。用数学分析波函数也好、观察图也好，我们都能发现在所有的位置，波函数绝对值的平方沿着x轴都是一样的。

自由粒子的波函数的绝对值平方值沿着x轴从＋∞到-∞都是一样的。所以，在空间的任一位置找到粒子的可能性是相同的。在x＝10，x＝1000,000,000或者任何其他位置找到粒子的可能性都是一样的。假设你是一个迷你生物，经常被称为麦克斯韦尔（Maxwell ' s Demon）。你站在图6.1所示的粒子波旁边。你对着粒子做了个抓的动作。粒子有可能被你抓在了手里。如果你要重新再来一遍，你抓到这个粒子的可能性跟你手掌的大小相关。每次你要抓这个粒子你就要重新开始。如果沿着波移动到其他位置再去抓，你抓到粒子的可能性依然不变。说在任一位置找到粒子可能性都一样就是这个意思。不存在能让麦克斯韦尔抓住粒子的最佳位置，所有的位置都一样。

波函数描述的这种在任何地方找到某个粒子的概率均等的画面与粒子的经典描述并不相容。在图2.5中，经典力学中粒子的描述是它在某一时间具有特定动能和位置。在讨论光电效应（见图4.3）时，爱因斯坦将光描述为光子，光的量子。一个光子“打”在一颗电子上，电子逸出金属，听起来在这种描述里光子和电子都是经典力学意义上的粒子。然而，在结合图5.1讨论光子的干扰时，我们有必要利用玻恩的波函数诠释，把光子理解为一种可能性振幅波，它进入干涉仪中任一进程的可能性都是50%。图6.1画出的自由粒子的波函数完全是非定域的，它散布于整个空间。这个描述也适用于光子和电子。

不同波长的波之间的干扰

那么光子、电子、石头等其他东西是什么情况呢？它们也是粒子或波吗？要明白量子力学对自然事物的描述并不矛盾，我们有必要进一步讨论波和波的干扰。结合图3.2和图3.3可以看出，波可以产生相长干扰形成更大的波，也会出现相消干扰形成更小的波。在图3.2和图3.3的例子中，波的波长都相同。当它们出现相长干扰（见图3.2）时，所有的峰值相重合、所有的谷值也相重合，由此振幅增加。当它们出现相消干扰（见图3.3）时，一条波的峰值与另一条波的谷值相重合，谷值则与另一条波的峰值相重合，出现抵消的情况。其实波长不同的波也会产生干扰。

图6.2中有五条波长不同的波。长度的单位并不重要，重要的是这五条波的波长$\lambda=1.2$，1.1，1.0，0.9，0.8。波的相位做了调整，在$x=0$时它们是匹配的，每一条波在$x=0$时都是处于峰值。不过，由于它们的波长各不相同，在x轴的其他位置峰值、谷值并不重合。举个例子，$x=10$或-10时，深灰色的波处于峰值的位置，而那条浅灰色的虚线波却处于最小值。此外，在接近10的位置，有一条波的值为正，还有一条波的值为负。$x=16$或-16时，两条波处于最大值位置，另一条波却处于最小值。如果波的波长不同，它们在某一点（如上例中$x=0$的位置）会相匹配，但是一般在其他点有些波处于正值，另一些则处于负值。

图6.3显示的是图6.2的五条波叠加（加起来）的结果。图6.2中，$x=0$时，所有的波都是同相的。这时叠加（加起来）在图6.3中得到一个最大值。在图6.2中，各个波只在$x=0$时同相。在$x=0$附近，波长不同并没有使各个波的峰值和谷值之间的距离相差很大，因此这些波还是比较同相的。另一组最大值出现在$x=6$和-6的位置。然而，这些最大值不如$x=0$时的值，因为这些波的峰值和谷值并不是正好重合，如图6.2所示。从$x=\pm10$往后看，叠加后的振幅变得更小了。在这之后的任一点上，有些波是正值，有些波是负值，它们会形成相消干扰。因为只有五条波，相消干扰只是部分。

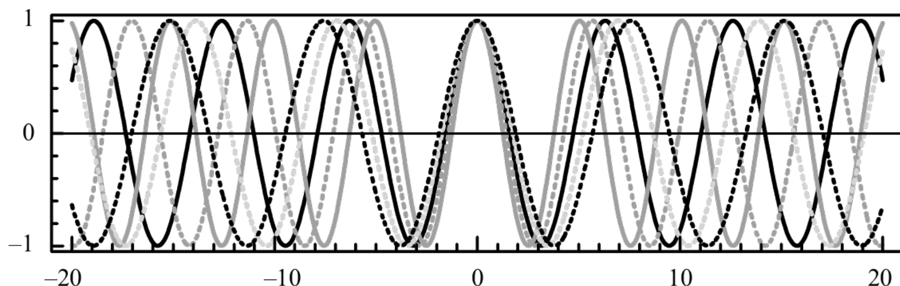


图6.2 图示的五条波的波长各不相同。波长λ =1.2，1.1，1.0，0.9，0.8。相位经过调整后，所有波的峰在横轴上的0点位置重合。但是，由于波的波长不同，它们在其他点并不匹配，这跟图3.2的情况不同。在10或-10时，深灰色的那条波处于峰值位置，而浅灰色虚线画的那条波却处于一个谷值。

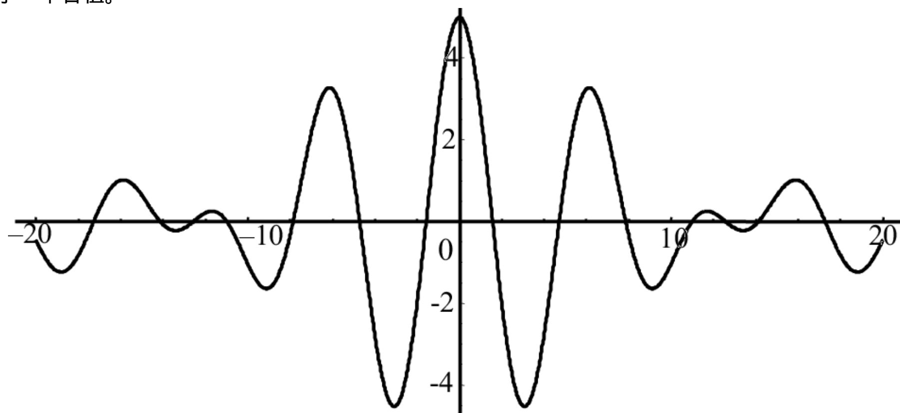


图6.3 图6.2所示的五条波的叠加。x＝0（横轴）时，图6.2中的所有波都是同相，因此形成相长干扰。x＝0附近，各个波大致还是同相，但是之后在x＝6和-6的位置得到的最大值小于x＝0时得到的最大值。在10和20之间、-10和-20之间，由于波长的差异，有些波的值为正，有些波的值为负。这些地方出现了明显的抵消。

图6.4有不同波长的250条波的叠加。这些波的波长范围在0～4，梯级相等。与图6.2和图6.3所示的五条波及其叠加一样，每条波的振幅都是一样的。250条波的相位经过调整，在x＝0（x为横轴）时相位都一样。相较图6.3，这里涉及的波更多，波长各异，因此x＝0附近形成的峰更窄，余下的叠加结果削减得更快。还有些小的振荡是因为所有叠加起来的波有相同的振幅。如果在波长扩展的中间部分波的振幅越大，距离中间越远，波长就变得越小，那么叠加后的振幅很有可能平滑地消逝为0，而不是逐渐递减。这种波我们将在后面讨论。

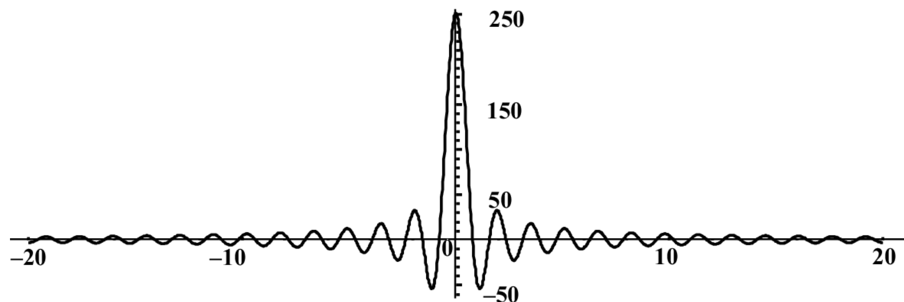


图6.4 250条的波叠加，所有波的波长范围在0～4，且波长等差。相比图6.3五条波的叠加，这次的叠加在x＝0时形成的峰值更大，也就是相长干扰的最大值更大，而在相消干扰区抵消的幅度也更大。在20以后，叠加后的振幅渐渐消逝趋零。

叠加原理

第五章就光子的两种转化状态T1和T2对干扰实验做了分析。干涉仪里的光子处于50：50的叠加状态，T＝T1＋T2。这个叠加的概念是用量子理论描述自然的核心。我们把它称作叠加原理，并且假设“不论什么时候，当一个系统处于一种状态”时，你总是可以把它看作处于两种或多种状态的混合。

初始状态可以视作是两种或多种状态的叠加，就像在干扰问题中光子的转化状态T被看作是T1和T2的叠加一样。反过来，两种或多种状态也可以叠加成一种新的状态。我们将利用后一种陈述来理解粒子的本质。光可以在光电效应中像粒子一样活动，又可以像波一样形成干扰效应，这源于叠加原理，并且由此导出了海森堡不确定性原则。

本征态

结合图6.1，我们说过一个有既定动量p的自由粒子是散布于空间中的非定域可能性振幅波。如果粒子以这种状态存在，那么它就是一种动量本征态（momentum eigenstate）。在讨论干扰问题时，我们把T1和T2称作纯粹状态，但是正确的称呼应该是本征态（eigenstates）。Eigen是个德语词，意思是特征，eigenstate的意思就是一种特征状态。某个可观察到的属性的本征态，如动量的本征态，是该属性具有一个既定值的状态。自由粒子的动量本征态离散于整个空间。动量的无限个可

能值都分别有一个本征态与之相对应。每一个本征态都与粒子的一个确切的动量值相对应。粒子在整个空间的位置都是统一的，这是因为与本征态相联系的波函数散布于整个空间。不过，叠加原理告诉我们，我们可以把任意的动量本征态相叠加形成新的状态。

叠加动量本征态可能性振幅波

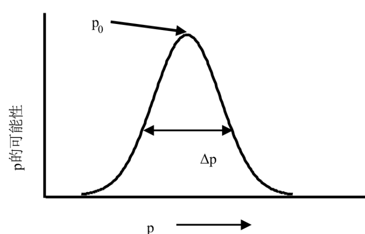


图6.5 图为在动量为p的某个动量本征态中找到粒子的可能性，假设这是动量可能性振幅波的叠加。p_0是分布中振幅最大、位于中心的那条波。Δp指本征态在分布中的宽度。

为了理解真实的粒子、光子、电子等的性质，我们将把图6.1所示的这类动量本征态可能性振幅波相叠加。每个动量p都有一个对应的波长λ，且$\lambda = h/p$。由图6.3和图6.4可知，把不同波长的波加在一起后，波的振幅集中在一定的区域内。在上述两例中，所有参与叠加的波都有相同的振幅。现在，我们要把振幅不同的动量可能性振幅波叠加在一起。其中有一条波（有特定的p值）的振幅最大，其他不同波长的波的振幅则取决于自身波长的长度。例如，当自身波长大于或小于振幅最大的波的波长时，这个波的振幅就减小。这样我们就得到一些围绕振幅最大的波的波长分布。这里分布的意思只是说这里有一些波长，就跟在一个房间里一群人有年龄分布一样。有些人可能处于平均年龄，那他们就是这个分布的中心，有些人可能大于平均年龄，有些人则小于平均年龄。同理，这里我们有一条波位于分布的中心，其他波的波长则比它短或比它长。

图6.5显示的是动量可能性振幅波的分布。p_0是位于波的分布中心的那条波的动量。这条波的波长$\lambda = h/p_0$。这条波的振幅最大，也就是说在这个分布中找到它的可能性最大。随着动量在p_0的基础上增加或者减少（λ值变小或者变大），叠加中的某个波的量（可能性）减小。Δp是分布的宽度。Δp很大说明本征态p的散布范围很广，因而在分布的各

波长当中，它的散布范围也很广。如果Δp很小，那么它在波长中的散布范围就很小。

叠加状态下一颗自由粒子的动量

在图6.5所示的这种动量本征态的叠加中，一个自由粒子的动量是多少呢？动量本征态的叠加是指把一群波加在一起（叠加），每条波都有一个具体的动量值与之相对应（本征态）。在对系统的任一属性做任何测量时，测量的都是该属性的一个具体值。如果我们对粒子的动量做个测量，我们测量的是动量的一个值。测量绝对小的对象会出现扰动，这种扰动使叠加状态塌缩成了单一状态。做测量把一个系统从最初的叠加状态变成了具体的本征态。这就是塌缩。

在讨论干扰问题时我们说过如果要在干涉仪的进程1处放个探测器看光子是不是处于T1状态，那么形成干扰的必要叠加状态就被破坏了。叠加状态T会变成T1或T2状态。由于状态T是T1和T2对半的叠加，多次测量时，有一半时间我们会发现系统在T1，余下的时间则在T2。在任何一次单一测量中，我们都不能提前知道是哪种结果。许多测量结果显示是一半一半的叠加，因为一半的时间我们发现光子在装置的进程1处（T1状态），另一半时间在装置的进程2处（T2状态）。

图6.5所示的动量本征态的叠加由大量（无数）状态组成，这些状态展布在一个动量范围之中，动量范围体现为分布中的宽度Δp。所以，在单一测量中，可以测量到的动量值有很多。一次测量只能测到其中的一个值。假设我们做了一次测量，然后得到一个稍微大于p_0的动量值。这时我们发现了第一个动量，让我们把它称为p_1。在测量的过程中，我们对系统造成了不可忽略的扰动。它从叠加状态变成了处于动量p_1的单个本征态。所以，要再做一次测量，我们要从头开始，按照原先的方式再准备粒子（系统）以得到相同的动量分布。第二次测量时我们测量的值略小于p_0。我们称这个值为p_2。重新准备这次系统，然后再测一次。这次测量的值是p_3。每一次对准备好的系统，我们都会测到动量的一个具体值。在测之前我们并不知道这个值会是多少。如果做多次测量，我们可以画出测量具体值p的可能性。图6.5显示的就是这种图。我们不能说在一次测量中得到什么值。但是，有些事情我们还是知道的。我们不太可能测量到一个比p_0大很多或小很多的值，因为在分布的两翼（两

极），振幅很小。我们最有可能测到的是一个靠近p_0的值，因为在分布中这一部分振幅很大。

在状态叠加中粒子没有既定动量

图6.5所示处于动量本征态叠加中的粒子没有一个既定的动量值。在每次测量中，我们无法判断会测到什么样的值。我们只能说最有可能测到的是p_0附近的值。经过多次测量后，我们可以决定分布的可能性。图2.5所示的那种经典粒子是有一个既定动量的。我们可以在不改变它的情况下测到它的值。如果它是自由粒子，我们可以对它的动量多次做测量，且总是会得到一个相同的p值。这并不适用于处于动量叠加状态的绝对小的量子粒子。我们可以在单一测量中测到一个p值，但是测量这个行为会彻底改变粒子的性质。粒子从叠加状态变成了一种本征态（有单个动量值的波）。之前的状态中存在一种动量可能性分布，测量后就只剩下观察到具体动量值。要恢复这种分布，我们需要重新准备粒子。

处于动量叠加状态的粒子到底在哪里

结合图6.1，我们说处于某个动量本征态的粒子散布于整个空间。这与光电效应的描述并不一致。现在的问题是处于动量叠加状态的粒子到底在哪里？在围绕图6.2至图6.4做讨论时，我们已经暗示过答案了。在图6.3和图6.4中，我们看到不同波长的波的叠加形成了一种空间分布，它主要集中在特定空间区域。图6.3中波长在0.8～1.2，其模式并不像图6.4那样集中，图6.4的波长在0～4。图6.6是与图6.5中显示的波的分布（动量本征态）相关的空间分布。有一个位置上的值最大，不过这个值也是平均值。在大于或小于x_0的点x处，振幅（可能性）减小。

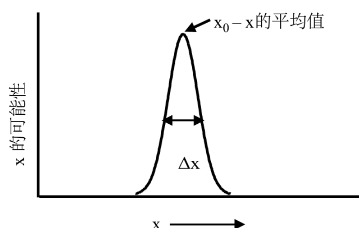


图6.6 当粒子处于图6.5所示动量本征态叠加

状态时，在位置x处找到这颗粒子的可能性。x_0是最大可能性的中间位置。Δx是空间分布的宽度。

位置（x的值）的可能性分布是什么意思？由图6.5显示的粒子的动量可能性分布，我们得出了图6.6的空间可能性分布。对位置的测量其实量的是位置的一个具体值。我们可以将这个值称作x_1。在对绝对小的量子粒子的位置做测量时，随之产生了不可忽略性扰动使位置可能性分布塌缩成一个既定的位置值。如果要再做一次测量，系统（粒子）需要按之前的方式重新准备，这样它的动量可能性分布才跟之前的一致，空间可能性分布也才会一致。对粒子位置做的第二次测量会得到一个值x_2，基本上这个值不会等于x_1。如果不断地重新准备系统，重新做测量，我们就可以画出图6.6所有的可能性分布图。Δx是空间分布的宽度。对经过相同准备的系统多次做测量后，我们得到图6.6所示的空间分布宽度，这个宽度告诉我们测量到任何一个位置的可能性。在测量中，最可能找到粒子的位置是在x_0附近，但是在任何一次测量中，我们都无法确定在哪里会找到粒子。不过，我们知道离x_0很远的某个位置测到的可能性很小。

波包（Wave Packets）

图6.5所示处于动量本征态叠加状态的粒子被称作波包。它的动量基本可以从Δp的大小得知。这是因为动量＝质量×速度，而粒子的质量是已知的，我们也基本知道粒子的速度。Δp增大（波包中动量的展布很广），动量既定性减弱，这就是说在任何一次测量中，只能测到动量值范围中的一个。波包的位置也会散布在一定范围内。这里的粒子并不像经典粒子一样存在一个既定x值。位置在分布中也会有一定范围，跟图6.6中的一样，这个范围可以量化为宽度Δx。

动量和位置的散布范围

图6.7显示的是两条波包。上面一组由分布相对较宽的动量本征态组成。散布范围广（大Δp）的本征态形成了一个相对较窄的空间分布（小Δx）。下面一组显示的是由分布相对较窄的动量本征态构成的波包（小

Δp），最后形成了相对较宽的空间分布（大Δx）。

图6.7基本说明了Δp和Δx之间的关系。动量分布广的波包（动量不确定性大）的位置散布范围较小（位置的不确定性较小）。这种关系是由干扰造成的。构成波包的动量本征态范围很广的话，波包的波长范围也很广，这是因为每个动量本征态都有一个相应的动量本征态，其波长λ＝h/p。波包里的所有可能性波在空间的某一点会产生相长干扰。但是，如图6.2所示，距离相长干扰的中心点越远，相消干扰的影响越强。如图6.2所示，在远离中心的任何一点，有些波的值为正，有些为负。当波长散布的范围很广时，波长的巨大差异使得在相长干扰最大的中心点附近很快就出现了相消干扰，而且包很窄（Δp很大，Δx很小）。当波长散布的范围很小时，波长之间的差异不大。因此，对于完全受相长干扰影响的中心点位置来说，在距离这个中心点很远的地方才会找到一点，有一半的波值为正、一半的波值为负。这时，Δp很小，Δx很大。

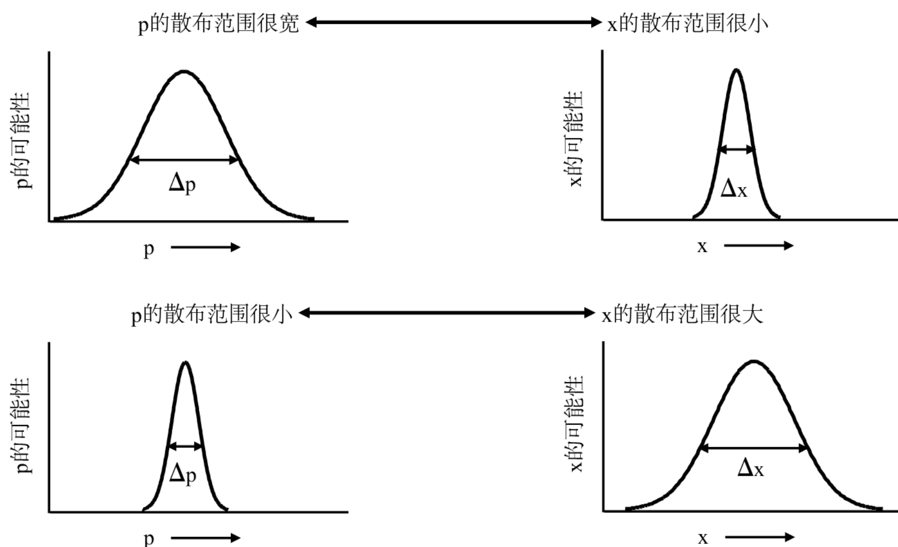


图6.7 两条波包的动量（p）可能性分布和位置（x）可能性分布。上半部分p的散布范围很广（Δp很大），x的散布范围很小（Δx很小）。下半部分p的散布范围很小（Δp很小），x的散布范围很宽（Δx很大）。

鉴于动量和位置展布概念的重要性，我们来重申一下散布范围的意义。所有事情都跟实验有关。在测量粒子动量的单个实验中只能测到一个值。你有个测量工具，它只有一个读数。它不可能同时告诉你动量既是10又是50。在单个测量中，测到的是一个既定值。当我们的波包散布在一定的动量范围中时，我们怎么得到一个单一的值呢？波包由动量本征态的叠加构成，也就是说有相应既定动量值的动量可能性振幅波的叠

加。做测量时出现的不可忽视的扰动使系统从叠加状态变成具体的本征态。测量得到的值与这个本征态相对应。现在，测量使系统发生了改变。要再做一次实验，我们需要从头开始，按同样的方式准备粒子。按同样的方式准备使我们得到一个由相同动量本征态叠加构成的波包。现在，我们再和第一次一样做个测量。总的来说，我们会测到一个不同的动量值，这是因为波包是由很多动量波构成的，每一个波都有一个不同的可观察到的值。如果我们不断重复这个步骤，每次用相同的方式准备波包，然后做测量，我们就得到了测到的动量值的散布范围。经过很多实验后，我们可能有一千次得到的值是400（忽略单位），八百次是390，八百次是410，二十次是200和600。把这些数字用图来表示就得到了一个可能性分布图，就像图6.7左边的动量分布图一样。可能性分布是用实验的方式决定波包的构成。现在，我们每条波在包里有多少（有多大可能性）。波包的位置也是如此。每次测量通过相同准备的波包时，你都会得到一个粒子的位置。多次测量后，位置的分布就可以像图6.7的右边显示的那样确定。

海森堡不确定性原则

非常重要的一点是，动量的散布范围和位置的散布范围之间存在一种关系，这种关系是描述粒子的叠加状态的基础。当动量的散布范围（Δp）很大时，x轴上散布很多波（见图6.1），这些波共同形成波包。这些波的波长各不相同（见图6.2）。波长各不相同的波会产生干扰，渐渐远离最大值时，相长干扰消逝得很快（见图6.3和图6.4）。这意味着位置的散布范围（Δx）很小，在位置分布图上，相长干扰消逝得很快（见图6.7）。因此，位置的散布范围或者说不确定性Δx很大。所有这些都是因为描述动量本征态的可能性振幅波有波函数的性质。波包基本位于相长干扰区，在出现明显相消干扰的地方找到粒子的可能性很小。

动量的散布范围和位置的散布范围之间的关系，即Δp和Δx之间的关系被称作海森堡不确定性原则。1932年，维尔纳·海森堡（Werner Karl Heisenberg，1901—1976）获得诺贝尔物理学奖，因为他“创建了量子力学，且量子力学的应用使氢的同素异形体被发现”。海森堡不确定性原则是用简单的数学关系来描述的，$\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$，其中h是普朗克常量，$\Delta x$和$\Delta p$分别是位置和动量分布的宽度，如图6.7所示。（$\geq$的意思是大

于或等于。）用大于号（＞）还是等号（＝）取决于可能性分布的形状。如果是高斯（Gaussian）分布曲线就用等号，它是以伟大的数学家卡尔·弗里德里希·高斯（Karl Friedrich Gauss,1777—1855）来命名的。图6.5到图6.7都是高斯曲线。高斯曲线是标准的“钟形曲线”，它描述的是事物的分布，如有很多参加了一场设计良好的测试后对测试分数分布的描述。高斯曲线在物理科学中随处可见。大于号用于其他形状。任何一种波的具体分布形成的形状都可以决定$\Delta x\Delta p$的值，但除高斯曲线外，其他形状下Δx和Δp都大于$h/4\pi$。

要理解不确定性原理的性质，我们有必要考虑一下类似于图6.7中的这种高斯曲线。在高斯曲线中，$\Delta x\Delta p=h/4\pi$。这个等式说明我们能同时了解到粒子的位置和动量的什么信息。$h/4\pi$ 是个常量。因此，$\Delta x\Delta p$等于一个常量。如果动量的不确定性很大，即Δp很大，那么位置的不确定性Δx很小，这样二者的乘积才等于$h/4\pi$。反过来，如果Δp很小，那么Δx就很大。Δp和Δx之间的关系如图6.7所示。不确定性原理说明，你可以知道粒子动量的一些信息，也可以知道粒子位置的一些信息，但是你无法同时确切地知道二者的信息。这种无法同时知道位置和动量信息的说法与经典力学截然不同。如图2.5所示，同时确切地知道（测量）粒子的位置和动量是经典力学理论的基础。量子理论表示，你不可能同时确切地知道位置和动量，我们可以同时知道带有一些不确定性的Δx和Δp。

要检验不确定性原理描述的关系，即$\Delta x\Delta p=h/4\pi$，可以把Δp逐渐调小看会发生什么。当Δp越来越小时，Δx越来越大。等式两边同时除以Δp就得到$\Delta x=h/(4\pi\Delta p)$。当$\Delta p$越来越小时，除数越来越小，于是$\Delta x$越来越大。当$\Delta p$越来越趋近于零时，$\Delta x$趋近于无穷大。这个极限意义重大。当$\Delta p=0$，我们就可以确切地知道动量，但位置是完全未知的。当$\Delta x=\infty$时，在任何一个地方找到粒子的可能性都相同。这个结果与我们结合图6.1讨论的结果一致，图6.1是一个动量本征态的波函数。当粒子处于某个动量本征态时，它的动量有一个既定值。但是它的可能性振幅函数，也就是描述在空间某个区域找到粒子的可能性的函数散布于整个空间中。在任何一个地方找到粒子的可能性是一样的，$\Delta x=\infty$。这与图6.7显示的波包刚好相反，在波包中，动量本征态的叠加形成了没有既定动量的一个状态，但是关于位置，你还是知道一些信息的。我们知道位置和动量存在于一个不确定的范围中。

如果把不确定性关系式变一下形，我们就得到$\Delta p = h/(4\pi\Delta x)$，我们发现当$\Delta x = 0$（完全知道位置信息）时，$\Delta p = \infty$。如果我们准确地知道位置，那么动量可以是任意值。由所有的动量本征态构成（$\Delta p = \infty$）的波包有一个既定的位置。你可以准确地知道p的值，但是不知道x的情况；你也可以准确地知道x的情况，但完全不知道p的值，这被称作互补性。你可以知道x的情况或p的值，但是不能同时知道二者的情况。在经典力学中，你可以知道x和p。在量子力学中，你要么知道x，要么知道p。通常对于量子粒子这种绝对小的粒子来说，你知道一些p的信息，也知道一些x的信息，但你不可能同时确切地掌握二者的信息。

第七章
光子、电子和棒球

光子、电子和棒球都以同样的方式用量子理论描述，但是量子理论不一定能描述棒球。棒球的运动像经典粒子，它的行为也可以准确地用经典力学来描述。如果光子、电子和棒球在量子力学中的描述都一样，那么为什么只有棒球的习性很像经典粒子？这是因为从绝对意义上讲，棒球的尺寸很大。这里，我们会看到为什么光子和电子需要用量子理论来描述而棒球却不需要。真实物理环境的讨论引出了量子粒子，也就是绝对小的粒子像波和粒子一样的性质。

粒子的波

当粒子处于叠加状态，也就是当它们是波包时，我们对它的位置和动量有一些了解。光子、电子等这些是波还是粒子？答案是它们是波包。它们看起来是像粒子还是像波取决于你做的实验，也就是你问的什么问题。在光电效应中，光子有点像粒子。一个光子撞上一个电子，电子被踢出金属（见图4.3）。光子是由一些动量本征态组成的波包。本征态的散布宽度Δp使位置相对确定，也就定义了一个相对较小的Δx。这样光子的波包就有了一个相对确定的位置，它在光电效应中看起来就像是光的一个粒子。在干扰实验（见图5.1）中，光子看起来像是波。这也许出人意料，这是因为波包本来就是波的叠加，不过不是经典意义上的波，而是可能性振幅波。在讨论干扰现象时，光子被当作单个的可能性振幅波。现在我们知道它是由波叠加形成的波包。打在分光镜上后，它就变成了两种转化状态，T1和T2的叠加。T1下的可能性振幅波与T2下的波形互成干扰，产生了我们之前讨论过的干扰模式。

光的衍射

在光电效应中，光子看起来不像粒子，而是看起来像波。衍射光栅

中光的折射实验就明显地体现了光子波一样的属性。利用音乐CD、一盏亮灯和阳光就可以看到衍射。CD的表面有很细的槽纹。信息就存储在这些音轨中。前面我们解释过，当太阳的白光或灯泡的白光照在CD上，CD上的沟槽会使光发生衍射，在某个方向发出不同的颜色。CD的不同部分相对你的眼睛形成了不同的角度，这就是CD的不同部分看起来呈现的颜色不一样的原因。

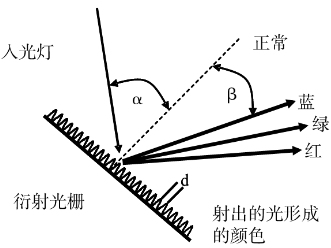


图7.1 光经由光栅发生衍射的几何图。光栅由一个反射表面组成，通常是金色或是银色，上面有很细的平行的沟槽。本图显示的是光栅的侧面图。沟槽凸显在表面。沟槽间的间距是一样的，都为d；α是入射光的角度。向外的β角取决于具体的颜色。由此，光的各个颜色通过衍射被分开。

光栅的衍射被应用于很多光学测量仪器中，我们称为分光计。这些测量仪器把入射光中不同的颜色分解，这样我们就可以对所有颜色单独做分析。对某个来源的光的颜色的记录被称作光谱。例如，各星球因温度不同发出的光也有不同的颜色。从星球的光谱中可以获得很多关于这个星球的信息。星球的光穿行于宇宙空间时会遇到很多分子。在第八章和接下来的章节，你会知道不同的分子会吸收光中的不同颜色。星球的光到达地球时有一部分颜色是被宇宙空间的分子吸收了。宇航员在望远镜上装上分光计，通过从中得出的频谱分析某个星球和地球之间的空间里存在什么样的分子。

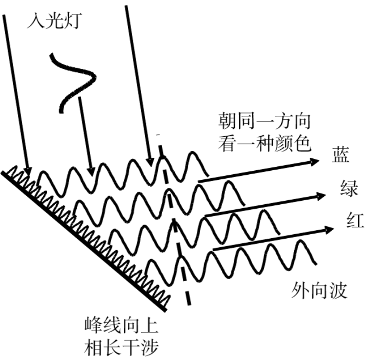


图7.2 射入的光子波包被光栅衍射。不同的颜色经光栅上的沟槽反射。某个颜色在对应的某个方向形成相长干扰。干扰后形成很大的振幅波，所以在这个方向上这个颜色看起来特别亮。

图7.1是光经由光栅衍射的几何图。入射光与光栅的法线之间的夹角为α。法线是垂直于光栅表面的方向。图中显示的是光栅的侧面。光栅的表面看起来就像是一面平面镜，但是它里面密集地布满了平行的沟槽。这些沟槽被称作线。线之间的间距被标为d，如图7.2所示。这个间距大约是光的波长，约等于一米的千万分之一。这些沟槽有很高的反射率，它们通常是金色或是银色。进来的入射光如果有很多种颜色，在出去时各种颜色会被分开，每种颜色走向不同的方向。图7.1显示的就是被从光栅分出的颜色分别走向不同方向的情况。图中光栅的法线与某个颜色之间的夹角被标为β。蓝色的β角在图中有显示。绿色的β角要大点，红色的β角更大。

光的衍射反映了光子的波特征

光经由光栅发生的衍射显示了波包的波特性。要从衍射中看出波包的波性质，我们需要从相长干扰和相消干扰的角度看衍射背后的原理。图7.2中作为光束的波包打在不同的光栅上。在打到光栅的不同部分之前，光行进了不同的距离。到达光栅上半部分的光行进的距离比到达光栅底部的光进行的距离要短。波包由很多颜色构成，也就是说组成它的波的波长λ各不相同。光的不同颜色会从光栅的各个方向显现。妙就妙在这里，波包基本是有固定位置的，但它们由不同的颜色组成，每个都是一条非定域的可能性振幅波（见图6.1、图6.2、图6.4和图6.7）。许多不同颜色的波（不同的λ，对应有不同的动量p）干扰形成了基本有固定位置的波包。如果波只打在光栅的一条线上，槽的形状决定了它会被反射到很多方向。在干涉仪中（见图5.1），进入其中的波包处于叠加状态，有很多可能性振幅朝两个方向传播。这里，打在某个槽线上的叠加波会向各个方向行进。

光栅的一个重要特点是进来的波会打在光栅的很多槽线上。某个颜色的波只在某一个方向才会以相长的形式叠加，如图7.2的红色。图中，在红色波传播的方向上，哪怕这些波从不同的地方被折射过来，它们的峰值和谷值都是同相叠加的（为了更容易看到波的对齐，波长相对线间

距d被放大了）。离开光栅的许多波同相相加，形成了一条很大的波，从光栅射出来。在所有其他方向，因为峰值和谷值没有完全对齐，所以红光都是以相消的方式叠加。

光栅的衍射使既定波长（颜色）的波在一个方向上以相长的方式叠加。可能性振幅光波的强度与波的振幅的平方成正比。因此，在某个方向上，如果某个颜色，如红色的波出现相长干扰，那么，这个方向上光的强度就很大。在其他方向上，红光会产生相消干扰，因为波长既定，各个沟槽的距离差不是波长的整数倍。对于另一个颜色的光来说，比如蓝色光，从各个沟槽射过来的光形成相长干扰的方向又变了一个（见图7.1）。因此，射入光波包中的蓝色光部分在离开光栅时在它相对应的方向上形成大振幅波，且这个方向上射入光中的蓝色强度更大。

阴极射线管（Cathode Ray Tube)中的电子就像子弹一样

光在光栅中的衍射显示了光子波包的波属性，而光电效应显示的则是光子波包类似定域化粒子的属性。德布罗意波长用$p=h/\lambda$把动量与波长联系起来，在讨论这个时我们提到过对光子的描述与电子和其他类型的“粒子”的描述是一样的。光子和粒子都是从可能性振幅波的角度做的描述。二者基本都是定域性波包（见图6.7）。如果一个电子是自由粒子（不受外力作用），那么它的波包就是自由粒子动量本征态的叠加。电子位置的不确定性Δx取决于动量的不确定性Δp（散布范围），二者存在海森堡不确定性关系，$\Delta x\Delta p\geq h/4\pi$。其中的等号适用于高斯波包，其形状见图6.7。

为了展示电子的粒子特性和波特性，我们来看两个例子：阴极射线管（CRT）的工作原理和低能量电子在晶面的衍射。过去阴极射线管很常见。以前的电视和电脑显示器就是靠它们形成图像。带CRT的大盒子电视和显示器很快被液晶显示屏（LCD）等替代（事实上应用在大屏纤薄电视上的技术有好几种，但用在电脑显示器上的都是LCD）。

图7.3是CRT的简图。CRT里面有一个真空域，里面的电子移动时不时会撞上空气分子。图像形成是从丝，也就是一根电线（见图7.3的左边）开始。电流通过这根丝使其发热，就像灯泡里的灯丝、电炉炉火、

电取暖器里的发热部件一样。丝上的热使阴极也变得很热。阴极指的是一片与负电压相连的金属，就像电池的底部一样，只是电压更高。在阴极变得很热以后，电子就开始脱离。热是一种能量。电子被一种束缚能量困在金属里，束缚能量的大小取决于金属的类型。当金属热到一定程度时，热能可以克服束缚电子的能量，一些电子开始离开金属。在光电效应中，光子为电子提供了能量克服金属的束缚能。在CRT中，热提供了能量把光子从金属中弹出去。电子离开后，连接金属的负极电源又向阴极输送电子去补充，因为阴极电压为负，电子遭到阴极排斥。于是电子从阴极飞出。电子在离开阴极时，带正电的加速栅极也在背后推了一把（见图7.3）。因为加速栅极与正极电源相连，带负电的电子被它吸引。同极相斥，异极相吸。加速光栅是一个线网，大部分都是孔洞。当电子达到光栅时，大部分直接穿网而过，继续快速向前运动。

之后电子会通过控制栅极（见图7.3），控制栅极会控制电子的方向。垂直方向上有一对控制栅极（见图7.3），水平方向上也有一对（没有显示出来）。先看一下垂直方向。如图7.3所示，如果上面的栅极连接的是正极，下面连接的是负极，电子会朝上偏离，这是因为带负电的电子与顶部的正栅极相吸，与底部的负栅极相斥。如果把两个栅极连接的极性对调，电子则会朝下偏离。如果连在栅极上的电压很大，电子的偏离就很明显；如果电压很小，偏离也很小；如果没有电压，那么电子就会直直地通过。水平向上的控制栅极也是如此。电子通过控制栅极之后会继续以直线前行。这时，电子可以像子弹一样瞄准。CRT的这一部分被称作电子枪。很多装置里都有电子枪，如电子显微镜和后面会讨论到的另一种装置。即使电视和电脑显示屏里不再用CRT，这里我们描述的基本装置依然很重要。

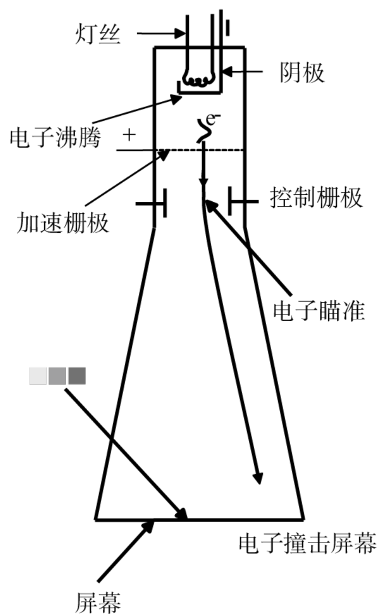


图7.3 阴极射线管（CRT）简图。热丝把阴极加热，“煮”飞电子。带正电的加速栅极加速了负电子的逃逸。控制栅极上的电压引导电子到达屏幕上的某点。屏幕上布满了挨在一起的红、绿、蓝色小点，电子打在上面就呈现出相应的颜色。屏幕上的图像就是快速地扫过电子波束使其打在既定的点上形成的。

因为没有空气，而且重力的影响很微弱，在打到图7.3的右边所示的屏上之前，电子的行进基本就跟自由粒子一样。屏幕上有排列得很紧密、很小的发色团。发色团这种化学物在激活时会发光，也就说当足够多的能量传递给它们时，它们就会发光。屏幕的每个小区域里都有3个发色团，一个红色的，一个绿色的，还有一个蓝色的。电子束可以很精确地瞄准其中的一个点。如果在给定的区域，红色的发色团被击中，屏幕上立即亮起一个小红点；如果击中绿色就是绿点，蓝色就是蓝点。

在控制栅极上形成电压的电子让电子束水平地扫过屏幕，扫过后把电子束移开，然后接着再扫。这会一直重复，到整个屏幕都被扫过一遍为止。之后电子束返回顶部，再重新来一遍。在电子束扫过时，它会被引导去击中红色、绿色或蓝色的发色团。这三个色团在水平方向和垂直方向都挨得很近，人眼无法区分。电子束也可以被关闭，这样就没有色团被击中，你看到的这个点就是空白。我们在CRT电脑显示器或电视上看到图像都是通过控制电子束，使其击中者不击中某个点来实现的。电子束扫过整个屏幕的时间很短，人眼根本看不出，我们看到的只是一些

很快经过的静止图片。

在描述CRT时，电子的行为很像我们理解的粒子。电子枪可以使它们瞄准屏幕上的某个具体的点。这听起来一点也不像是波。但是，它还是很符合基本定域性波包的定义的。只要电子波包的Δx相对发色团小点（像素）来说很小，波包在Δx的范围内是非定域的这一事实就不是那么重要。彩色像素很小，但不是“绝对小”距离意义上的小。在不借助显微镜的情况下，人眼是无法看到它们的，但是相比原子和分子系统里的长度距离来说，它还是很大的。因此，Δp足够小的波包在位置上依然具有不确定性，只是对于像素的大小来说，这种不确定性很小。对于电子这样的粒子来说，$p=mV$，m是电子的质量，V是电子的速度。质量是既定的，p的不确定性取决于速度的不确定性，Δp的意思是速度没有完全确定。对经过相同准备的电子做速度测量，每次得到的结果都会不一样。这种速度的不确定性带来了动量的不确定性Δp，根据不确定性原则$\Delta x\Delta p\geq h/4\pi$，我们得到x的不确定性$\Delta x$。重点是$\Delta x$在电子和分子的距离尺度上很关键，但是相比CRT屏幕上显微镜级的彩色像素的距离尺度来说，它就显得微不足道了。在这种情况下，波包的波性质没有体现，波包看起来更像是经典粒子。

电子衍射中看起来像波的电子

如图7.4所示，电子波包也显示了其波属性。在实验中，电子枪形成的电子束瞄准的是一个晶面而不是电视屏幕。电子没有足够的能量可以穿过结晶。这个晶面由很多排被称作格或晶格的原子构成。各排原子之间隔了几埃的距离，一埃等于1×10^{-10}米，等于一米的一百亿分之一。在原子的距离尺度上经常会出现埃这个单位。它有一个特定的符号Å。间距是由原子的大小决定的。一排排原子就像是衍射光栅上的沟槽，只是间距更小。电子的波长与晶格间距（原子排之间的间距）在同一个距离等级上。波长可以根据德布罗意关系式$\lambda=h/p$得出，$p=mV$。电子的质量是9.1×10^{-31}kg。如果速度为7.3×10^{5}m/s（730,000米/秒）那么$\lambda=10$Å。这个速度用一个简易的电子枪就能得到。

电子的可能性振幅波在晶面发生衍射，跟前面章节中光子在划刻的光栅中的情况一样。只是在划刻光栅中，只有一个距离d，因为沟槽都在一个方向相互平行。如图7.5所示，在很多方向上都有平行的原子排。

实线代表的是不同朝向的原子排。与实线平行的虚线代表在实线指示的方向上都有一些原子排与它们平行。不同朝向的原子排之间的间距（衍射“沟槽”之间的间距）不同。间距差异如图7.5所示。每一对虚线和实线之间的距离都不同，这之间的距离就是“沟槽”间的间距。

由于“沟槽”向不同的方向延伸，原子间的间距各不相同，电子波会被衍射到不同方向。图7.6就是低能量电子在晶面衍射的例子。中心位置的褐色圆圈被称作光束阻挡器。它有另一块金属作支撑，也就是图中阻挡器下面的那个竖条。光束阻挡器的作用是防止被晶面反射的电子束打到探测器上。衍射的电子打在探测器上就形成了更明亮或更暗淡的点。从点的位置可以得出原子的间距和排列情况。在理解各表面的性质时，电子在晶面的衍射是个很重要的工具。电子衍射模式明确地说明电子和光子一样可以看起来像波。

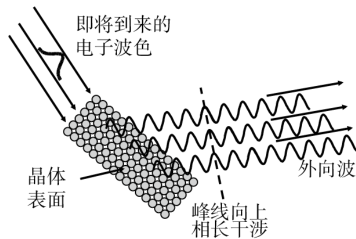


图7.4 晶面低能量电子衍射（LEED）简图。打在晶面上的电子能量很低，不足以穿过晶体。一排排的原子就像图7.1中的衍射光栅，让射入的电子波发生衍射。

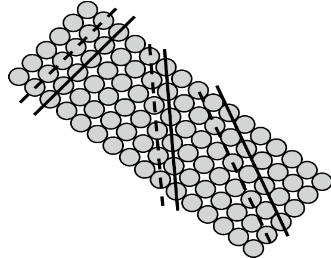


图7.5 图7.4的晶格，里面用线条表示不同原子排。每条线穿过在一排上的原子的中心，你可以画更多的线与最初的那条线平行，并且也穿过原子的中心。这些平行原子排之间的间距并不相同，每一组原子排产生衍射的方向也不同。

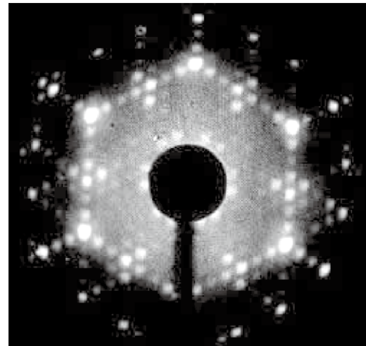


图7.6 晶面电子衍射实验的数据。不同的光点代表电子的衍射点。图中有很多点，这是因为不同的平行原子排(见图7.5)上都出现了衍射。

电子和光子既是粒子也是波，但棒球只是粒子

在CRT中，电子像粒子，光子在光电效应里看起来也像粒子。在低能量电子衍射实验中电子看起来像波，光在衍射光栅中看起来也像波。事实上，光子、电子和所有的粒子都是有基本定域的波包。波包可以在不同环境中展现与自己波或粒子一样的属性。

如果光子和电子都既有波一样的属性，又有粒子一样的属性，为什么棒球没有呢？要理解为什么棒球看起来像经典力学上的粒子，我们需要先看一下粒子的波长和它们的大小。

首先我们来看一下氢等原子的电子。在第十章和第十一章，我们将讨论的是氢等原子的量子描述，在此之前，我们只对氢原子波一样的特性做个简单的定性讨论。德布罗意关系告诉我们波长$\lambda = h/p$。动量$p = mV$，即质量×速度。电子的质量$m_e = 9.1 \times 10^{-31}$千克。在原子中，一般电子的速度$V = 5.0 \times 10^6 m/s$。于是德布罗意波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} J \cdot s}{(9.1 \times 10^{-31} kg)(5.0 \times 10^6 m/s)} = 1.5 \times 10^{-10} m = 1.5 \text{Å}$$

1.5Å近似于原子的大小。因此，原子中的电子的波长大约等于原子的大小。当电子位于原子这类小系统中时，电子的波属性非常重要。那棒球呢？美国职业打棒球联盟规定，棒球的重量应该在142～149克。我们取棒球的质量为145克，即0.145千克。快击下棒球的速度可达90mph，90mph＝40m/s，那么一个快速运动的棒球的$p = 0.145 kg \times 40 m/s = 5.8$（kg-m）/s。这个球的德布罗意波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} J \cdot s}{(0.145 kg)(40 m/s)} = 1.1 \times 10^{-34} m = 1.1 \times 10^{-24} \text{Å}$$

这个数字小得惊人。一个原子的大小大约为1Å。原子核大约为10^{-5}Å。棒球的波长就等于一个原子核的0.0000000000000000001倍。这个波长是小之又小。它在任何测量中都无法显示出来。没有哪一个衍射光栅的刻线间距可以小到显示只有原子核一万亿分之一的一千万分之一大小的波长。因为波长这么小，我们不用担心棒球会被棒球棒衍射。棒球就永远看起来像一种经典粒子。在绝对意义上很大的物体的波长相

对这些物体的大小来说是可以忽略不计的。因此，大尺寸的粒子只体现粒子的性质，从来不会显示波性质。相反，绝对意义上很小的粒子的德布罗意波长与它们自身的大小相当，这种绝对小的粒子会根据具体情境表现出波或粒子的性质——它们是种波包。按照我们的讨论，它们既是波又是粒子。

第八章
量子短柄墙球和水果的颜色

前面几章引入并解释了量子理论的基本概念。但是给出的例子观察的都只是自由粒子。在讨论CRT的工作原理时，我们看到电子可以有粒子的性质，而在晶面的衍射中它又具有波的特性。自由粒子可以有任何能量。它的能量，也就是动能取决于它自身的质量和速度。速度提升一点，能量就增加一点。速度提升越多，能量增加就越多。能量中的梯级可以是任意大小，但是是连续的。被束缚的电子是在光电效应中谈到的。如果射入的光子没有足够的能量克服金属中束缚电子的力，那么电子就不会从金属中弹出。束缚在原子核周围的电子决定了原子和分子的性质。前面我们也曾提到过普朗克解释了黑体辐射，他假定束缚电子的能量只能在不连续的梯级发生改变，这一点我们在后面会继续详细讨论。要理解日常生活中的原子和分子物质的属性，我们有必要从量子理论的角度看待被束缚的电子。

束缚在原子或分子里的电子的本质在于它们的能量状态是不连续的。电子具有的能量是量子化的，也就是说束缚在原子或分子周围的电子只能具有特定能量。能量按阶梯变化，这些阶梯的大小是不连续的。能量状态就像一个阶梯。你可以站在一级，也可以往上再走一级。但你不能站在两级之间。这种离散或量化的能量经常被称为能级。跟阶梯不同，能级之间的间距不一定是相等的。

现在物理理论研究中一个重要的领域是计算分子的电子量态。这一领域被称作量子化学。通过计算可以得到分子中的电子的量子能量（能级），也可以得到分子的结构。通过分子结构计算可以得到原子之间的距离和在不确定性原则设定的限定范围内所有原子在分子中的位置。量子化力学计算可以决定分子的大小和形状。这种计算对于理解原子成键形成分子的基本原则以及设计新的分子来说非常重要。量子理论在继续发展，我们用越来越快、越来越精密的计算机解决复杂的数学问题的能力在不断提升，利用量子化学可以调查的分子也越来越多。其中一个重要的领域是医药学的量子理论设计。分子设计成合适的大小和形状，以“匹配”蛋白质和酶中的某个位置。

量子化学涉及很多数学问题。即便是最简单的氢原子的量子力学计算也涉及复杂的数学问题。氢原子有一个电子围绕在一个质子（proton）周围。只是氢原子的核带正电，电子则带负电。带负电的电子与带正电的质子之间的吸引力使二者在一起形成氢原子。这里不会提供氢原子能级的详细计算过程，但在后面几章我们会详细讨论计算的结果。计算得到了氢原子的能级和波函数。波函数，也就是氢原子的可能性振幅波，是理解所有原子和分子的起点。原子和分子很复杂，这是因为它们是绝对小的三维系统，我们有必要看一下质子和电子之间是如何交互的。

盒子中的粒子——经典力学

有一个非常切题的问题叫作盒子中的粒子。解决这个问题无须借助复杂的数学。解决盒子中的粒子问题的方法展示了被束缚的电子的许多重要属性，如量化的能级，以及在被束缚状态下像波一样的特性。在分析位于只有原子大小的一维盒子里的粒子的性质之前，我们先来看一看另一个经典问题，即一个理想的一维短柄墙球场，这样我们才能看出经典（大）系统和量子力学（绝对小）系统之间的区别。

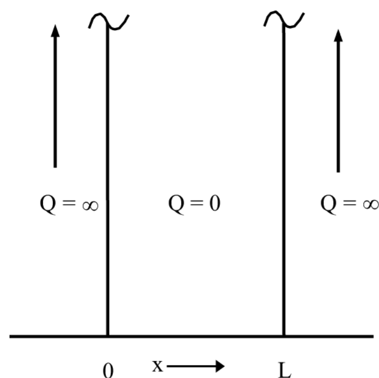


图8.1 完美的一维盒子。壁无限高、无限厚、无限大，完全无法穿越。盒子内没有空气阻力。势能Q在盒子内为零，盒子外为无穷大。盒子的长度为L。

图8.1显示的是一个完美的“盒子”。它是一维的。假设盒子的壁无限高、无限大，完全不可穿透，那么盒子里没有空气阻力。如图8.1所示，盒子里面$Q=0$，盒子外面$Q=\infty$。之前我们说过自由粒子上不存在外力的作用。如果有力作用在粒子上，那么这个粒子需要跟某个事物相互作

用。例如，电子这种带负电的粒子可以与带正电的质子相互作用。两个极性相反的粒子之间的相互作用会给电子施加一个力。在电子穿过CRT的粒子中（见图7.3），电场对电子施加了力，使其改变方向。粒子与影响它的东西，如电场之间的交互作用通过势来衡量，势有能量的单位。如图8.1所示，势用Q表示。盒子内Q＝0，就像在自由粒子中一样。这意味着粒子没有与盒子中的任何东西产生相互作用。没有电场也没有空气阻力。然而，在盒子外面，Q＝∞。粒子的势无限大说明粒子需要有无限的能量才能在盒子外面的区域有个定域。通常Q＝∞说明墙壁很完美。不管有多大的能量，粒子都不可能穿墙而过，或者越过墙顶。因此，如果粒子被放进盒子里，它就会待在那儿，无法逃逸。从这个意义上说，粒子就被束缚在盒子里了。它可以在长度为L的空间内，但不可能到其他地方。

图8.2显示的是在一个完美的一维经典（大）短柄墙球场，短柄墙球从墙上反弹回来。前面说过，这面墙很完美，没有空气阻力。此外，球也很完美，也就是说有完美的弹性。当球打在墙上，它像弹簧一样压缩，然后又弹回去，使球从墙面弹开。真的球不具有完美的弹性。当球被压缩以后，不是所有压缩球的能量都会反过来让球从墙面弹开。有些压缩球的能量用来让球发热。这里我们假设球具有完美的弹性。球的所有动能，也就是当它打在墙上压缩它的能量都用来使它从墙上弹开。这样的话，球撞上墙之前的速度等于球从墙上反弹后的速度。

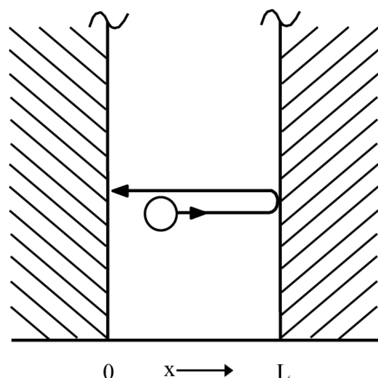


图8.2 球在完美的一维短柄墙球场上。没有空气阻力，球是完美的。当球打在长度为L的墙上时，它会反弹，然后在0点又打在墙上，然后再反弹，如此循环往复。由于球场和球都是完美的，且没有空气阻力；一旦球开始反弹，它会无限地这样循环往复下去。

在这样一个完美的墙球场上，从墙上弹回的球没有丢失任何能量，

没有空气阻力，也没有重力。这样球会在墙之间来回弹，永不停止。它在L位置打在墙上然后回弹，又在位置0撞上墙然后回弹，就这样一直来回弹。由于盒子里的势能为0（见图8.1），没有力作用在球上。因此，它的能量就是纯粹的动能，$E_k = 1/2mv^2$；m是球的质量，V是它的速度。如果击打球的力度更大，它就会飞得更快，也就是说V会更大，E_k也会跟着变大一点。如果击打球的力度减轻了一点，那么球的速度会变慢一点，E_k也会随之减少。在这场完美的墙球游戏中，能量可以持续不断发生变化。E_k可以增加或降低任何量，一切取决于你击球的力度。

经典短柄墙球的另一个重要特性是你可以让球停下，并把它放在地上。在这种情况下，球没有速度，V＝0。如果V＝0，那么$E_k = 0$。如果V＝0，那么动量也为零，因为p＝mV。所以我们确切地知道动量的值。如果球在地上，V＝0，球的位置是可以确定的。如果位置为x，（见图8.2），x可以是0和L之间的任何一个值。它不能有其他值，因为球在球场（盒子）内，完美的墙的存在使它无法外逃。球可以被放置在球场地上的某个位置x。这时它的位置是确定的。这是一个显微镜下的短柄墙球场的特例，堪称完美。它是一个经典系统，你可以同时确切地知道动量p和位置x。

墙球场一般长40英尺（约12米），球的直径为2.25英寸，重1.4盎司（约0.04千克）。显然，墙球游戏可以用经典力学来描述。你可以借助光在不引起变化的情况下观察球的来回弹动。

盒子里的粒子——量子力学

现在我们来考虑一下量子短柄墙球，会有什么不同呢？球场还是完美的，只是现在它的长度是1nm（10^{-9}米）而不是12米。现在球的质量不再是0.04kg，而是一个电子的质量，9.1×10^{-31}千克。这是一个盒子里的量子粒子问题。

我们立刻就可以断定在这个1nm长的盒子里，量子粒子的最低能量不能为零。在经典的墙球场上，速度V可以为零，也就是说动量p＝mV可以是零。另外，位置x可以有一个既定的值。例如，球可以静止（v＝0）在球场中央，x＝L/2。在经典的墙球例子中，$\Delta p = 0$，$\Delta x = 0$。二者的乘积，$\Delta x \Delta p = 0$，这并不符合海森堡不确定性原则，但

是因为它是经典系统，这个也是可以接受的。而对于在纳米大小的盒子中的绝对小的粒子来说，它是一个量子粒子，必须遵循海森堡原则，也就是$\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$。如果$V=0$，$x=L/2$，我们可以同时知道x和p。其结果是$\Delta x \Delta p=0$，与经典墙球里的结果一样。这在量子系统中是不可能出现的。因此，V不能为零。粒子不能静静地站在一个定点。如果V不能为零，E_k也不可能为零。不确定原则告诉我们量子墙球的最低能量不能为零。量子墙球永远不会静止不动。

盒子里的量子粒子的能量

在纳米大小的盒子里的量子粒子可以有多大的能量？回答这个问题不需要大量数学计算，但是我们要想一想波。在第六章中，我们讨论了自由粒子的波函数。既定动量为p的自由粒子的波函数描述的波散布于整个空间。所以，有既定动量p的电子是一种存在于整个空间的非定域波。在所有地方找到一个自由电子的可能性都是一样的。因为动量$p=mV$是既定的，所以这样的电子有既定的动能，$E_k=1/2mV^2$。

在纳米大小的盒子里的电子有点像自由电子，因为在盒子里$Q=0$。盒子里没有势能，也就是说没有力作用于粒子之上。这就像自由粒子，没有力作用于自由粒子之上。但是盒子里的粒子和自由粒子之间有点不同。盒子的有壁，盒子里的粒子只在盒子里有定域。它的波函数不能散布于整个空间中，因为盒子具有完美性。粒子在盒子里，永远不能逃出盒子。波函数给出了在空间的某个区域找到粒子的可能性振幅。这是玻恩的波函数诠释。如果粒子只能出现在盒子里而不是盒子外，那么在盒子里找到粒子的可能性就是无限的，而在盒子外找到它的可能性为零。如果在盒子外找到粒子的可能性为零，在盒子外的所有位置，波函数的值都为零。

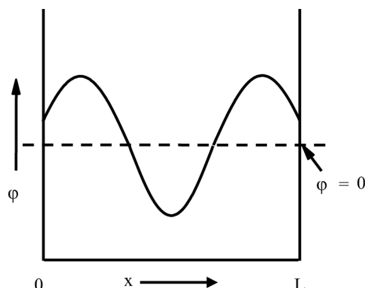


图8.3 盒子里不具有连续性的波函数。波函数被称作φ。纵轴是波函数的振幅。虚线显示的是波函数为零的位置，这个位置应该在盒子外。在盒子壁处，波函数有一个非零值，因此到盒子外时它的值必须不连续（不平滑）地降到零。

上述推理的结论是盒子里的粒子的波函数跟自由粒子的波函数很像，但是在盒子外，波函数的值为零。玻恩在诠释量子力学波函数的性质时对波函数的形式做了一些物理限定。其中一个限定是，一个好的波函数应该是连续的。这个条件意味着波函数随位置平滑地变动。如果位置发生的变化无限小，可能性不可能急剧变化。这个很好理解，如果在某一块空间区域找到粒子的可能性为1%，那么把它移动一点点不能一下把找到它的可能性升为50%。在图6.7关于波包的阐述中，这一点体现得很明显。可能性随着位置平滑变动。所以，对于盒子里的粒子，我们不只知道它们在盒子里具有有限振幅的波、在盒子外振幅为零。由于波函数必须是连续的，在盒子壁的位置，盒子内的波函数的振幅必须为零，这样它才能接上盒子外振幅为零的波函数。

图8.3显示的是盒子里的一个不连续的波函数（不被允许）。波函数被称作φ（希腊字母phi）。纵轴表示波函数的振幅。虚线标出的是零的位置。波函数是种可能性振幅波，可以在峰值和谷值之间振荡。图8.3所示的波函数在墙的位置的值并不是零。但是，盒子外的波函数的值必须是零，也就是说当x的值小于零或大于L时，波函数的值必须为零。如图8.3所示，波函数突然从盒子壁处非零的值降到盒子外的零值。图8.3所画的波函数并不是一个好的波函数，因为它不具有连续性。这个波函数不能反映盒子里的量子粒子。

波函数在壁的位置应该为零

要使代表盒子里的粒子的波函数属于物理上可接受的函数，它们在盒子壁处的值应该是零，这样在盒子壁处才会有连续性。这个条件很容易满足。图3.1是一条在自由空间里的波。它在峰值与谷值之间振荡。每次它从峰值到谷值或从谷值到峰值时都会经历零值。事实上，零点是一半波长的分界点。因此，要得到一条反映盒子里的粒子的好波函数，我们需要选那些波长上的零点刚好在盒子壁位置的波。图8.4给出了三个可接受的波函数的粒子。图中那条n＝1的波函数只有半个波长。它从左边

振幅为零的位置开始，经历最大值，然后在墙的位置L又回到零值。位于这条波上面的另一条n＝2的波有完整的波长。它也是从墙的左边以零值开始，经历了波峰，回到零值，又经历波谷，然后在墙的位置L再次回到零值。n＝3的波有一个半波长。任何波如果是半波长的整数倍，例如1倍、2倍、3倍、4倍、5倍，且有函数值在壁右边以零开始，在左边以零结束的都是可以的。

这里的n指的是在具体的波函数中半波长的数量。n＝1时，波长λ为2L，这是因为盒子的长度为L，n＝1对应半个波长。n＝2时，波长为L，这是因为刚好在墙的长度范围内有一个波长。n＝3时，有3个半个波长等于L，也就是说1.5λ＝L。所以，λ＝2L/3。注意，这里有一定的规律。λ＝2L/n, n为整数。n＝1时，λ＝2L；n＝2时，λ＝2L/2＝L；n＝3时，λ＝2L/3，以此类推。

波节是波函数穿过零值的点

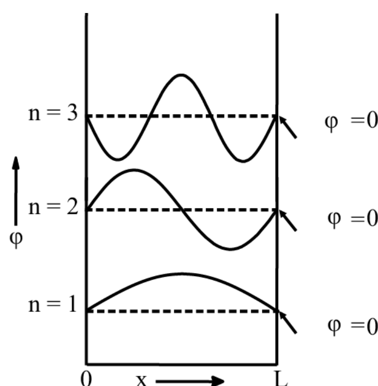


图8.4 盒子里的三个连续波函数φ的例子。为了方便展示，波函数上移了。纵轴是波函数的振幅，虚线显示的是波函数值为零的位置，这个位置应该在盒子外。波函数在盒子壁的位置值为零，它们在墙里墙外是连续的。

波节是波函数的另一个重要特征。在波节处，波函数穿过零值，从正值变为负值或从负值变为正值。图8.4中n＝1的波函数没有波节；n＝2的波函数在盒子正中有一个波节；n＝3的波函数有两个波节。在波节的位置（不是壁的位置）找到粒子的可能性为零。在经典系统中，如图8.2所示，球来回地反弹。它可以在任何位置。但是量子盒子里的粒子

在有些地方（波节处）是不可能被找到的。不管对相同准备的系统做多少次测量，我们永远都不可能在波节处找到粒子。

图8.4显示的是可能性振幅波。我们说过，在某一个空间区域找到可能性振幅波的可能性与波函数的平方（实际上是绝对值的平方，但在这里没有区别）成正比。图8.5显示的是图8.4那条波函数的平方。波函数的平方总是正值，因为你在某个空间区域找到粒子的可能性不能为负。当振幅越大时，找到粒子的可能性就越大。随着n的增加，波节的数量也增加了。后面的章节会讲到原子和分子的波函数也有波节。

经常有人问，粒子是怎么通过波节的？例如，n＝2时，盒子正中间刚好有一个波节。在经典力学里，如果在球的左边有一个球向右边飞过来，我们说它永远不可能位于盒子的中心，那么我们可以确信球永远不可能到达盒子的右边。然而，我们不能用经典思维去思考绝对小的粒子，例如，在纳米级盒子里的粒子。你不能既确定它的位置又知道它的动量运行轨迹。电子等量子粒子被描述为一种可能性振幅波，波有波节，经典波也有波节。量子粒子不用“通过”波节，这是因为它是一种非定域的可能性振幅波。从点A到点B必须经过途中所有点的说法并不适用于描述电子和或其他绝对小的粒子的波。

所有的能源都是量子化的

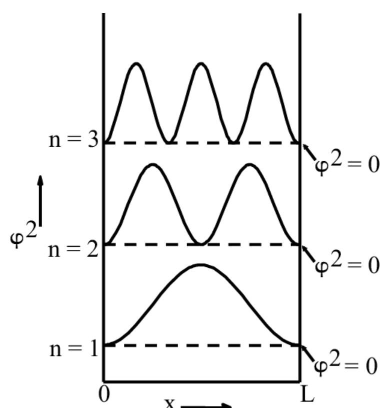


图8.5 之前盒子中的粒子的三条波函数的平方，φ^2。为方便展示，它们的位置上移了。纵轴是波函数的平方的振幅，虚线位置波函数的值为零。波函数的平方的值总是为正，因为它们代表的是可能性。图8.4的波函数有正值也有负值。

现在我们要决定盒子里的绝对小粒子可能的能量。经典力学下，短柄墙球场上的球具有的能量可以是任意值，且是连续的任意值。可能性波长定律，$\lambda = 2L/n$，我们可以决定电子这样的粒子在一个小小的盒子中能含多少能量，允许的可能性振幅波是多少（见图8.4）。这里小的意思是这个盒子在绝对意义上很小，也就是说波长可以与盒子的大小相提并论。我们也需要之前遇到过的一些其他物理关系。这包括德布罗意波长，$p = h/\lambda$，p是动量，h是普朗克常量；动量$p = mV$，m是质量，V是粒子的速度；还有粒子的动能$E = \frac{1}{2}mV^2$。现在我们把这些公式结合起来看。

首先，求p的平方：

$$p^2 = m^2V^2$$

如果两边同时除以2m，我们发现右边变为$\frac{1}{2}mV^2$，也就是动能，左边变为$\frac{p^2}{2m}$。所以，我们就得到了下列关于功能的表达式：

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

我们可以利用德布罗意关系式把p^2替换为h^2/λ^2。把它放入动能的表达式中就得到：

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

最后，我们用上可能性波长的表达式，$\lambda = 2L/n$，得到$\lambda^2 = 4L^2/n^2$。用这个等式替换掉能量表达式中的λ^2, 就得到：

$$E = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

其中n为1、2、3这样的整数。整数n被称为量子数。

我们得到了一个非常重要的结果，那就是在绝对小的盒子里的绝对小的粒子的能量。这个结果与原子、分子电子关系密切。由公式可知，能量值不是连续的，因为n只能取整数值；其他参数都是某个系统里的

常量。这时我们说能量被量子化了。它只能具有特定的值，这些值是由系统和量子数的物理属性决定的。

不连续的一组能级

质量m和长度L确定后我们就有了一组不连续的能级。当量子数n取1、2、3等整数值时，能量如下：

$$\frac{h^2}{8mL^2},\ \frac{4h^2}{8mL^2},\ \frac{9h^2}{8mL^2},\ \cdots\cdots$$

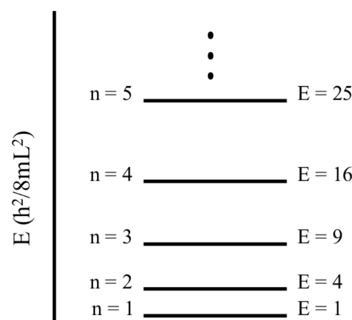


图8.6 盒子能级中的粒子。量子数为n。能量E随着量子数的平方增加而增加。能量单位是$h^2/8mL^2$，这样就很容易看出能量是如何增加的。虚线显示能量为零的位置。跟盒子里的经典粒子不同的是，这里的最低能级不为零。

图8.6能级视图展示的是盒子中的粒子的前几个能级。能量的单位为$h^2/8mL^2$。要得到实际的能量值只需要在能级公式中代入具体的m和L值。这个图显示能量随着量子数n的平方的增加而增加。在虚线的位置，能量为零。不同于盒子里的经典粒子，盒子里的量子粒子的最低能级不为零。在经典的墙球场上，球能具有的能量值是连续的。球的能量随球受到的击打力的强弱而增减。如图8.6所示，这里的量子墙球只能取具体的能量值。在一开始分析盒子里的量子粒子时我们就说过最低能量不能为零。盒子里的量子粒子的能量为零违反了不确定性原则。

盒子里的粒子结果与现实的关联

盒子里的粒子这个简单的例子就体现了绝对小系统的一半特性。这类系统的能量不一定是连续的。盒子里的粒子并不是物理上可以实现的系统，因为它是一维的，而且具有“完美”的墙。但是，原子和分子是真实的系统。对原子和分子能级的研究十分详尽，它们的能级也被测量和计算过。盒子里的粒子的能级取决于系统的属性，即粒子的质量、盒子的长度，同理，原子和分子的能级取决于原子和分子的属性。

分子吸收特定颜色的光

虽然盒子里的粒子并不是物理上可以实现的系统，但是这个问题的特性在原子和分子上也有体现。在光电效应中，入射光子的能量十分巨大，把电子踢出金属（见第四章）。如果能量足够大，光子射在分子上会导致电子发射。原子或分子从光子那里得到了额外的能量，因此内在能量增加。分子（原子）由带电粒子组成，电子带负电，电子核带正电。在光的可见波长和紫外线波长范围内，即波长＜700nm时，光的频率很高。振荡的光的电场与分子中的带电粒子相互作用。电子很轻，因此很容易去回应可见光和紫外线的振荡电场。分子中的电子能量增加时，可见光和紫外线光被吸收。那么问题来了，光的哪部分波长会被分子吸收？对于任何分子来说，这个问题都很复杂。我们利用大量的量子理论计算来决定分子的吸收频率。从盒子里的粒子这个问题中我们可以了解到光分子吸收问题的很多方面。我们从极简分子模式开始，假设分子般大小的盒子里只有一个电子。没有光射在盒子（分子）里的电子上时，这个电子处于最低能量态，即基态。对于盒子里的粒子来说，最低能量时其量子数n＝1。当n＝1时，其能量为：

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}$$

当光照在分子上时，光子被吸收。吸收后，光子的能量就不包含在光的总能量中了。能量是守恒的，形式是电子进入更高的能量态，即从基态这种最低能级转向更高的能级。但这个更高的能级并不是任意的，因为盒子（分子）里的粒子的能级是量子化的。基态之上最低一级的能量态的量子数n＝2，这被称为激发态。电子吸收光子之后被激发，从基态变为首个激发态。第一个激发态的能量，即n＝2时的状态为：

$$E=\frac{4h^2}{8mL^2}$$

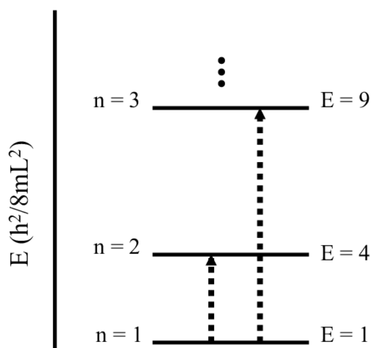


图8.7 盒子里的粒子的能级。量子数为n。能量E的单位为$h^2/8mL^2$。箭头显示光子能被吸收，把电子从最低能级，即n＝1时的能量，带到较高的能级，即n＝2，n＝3等时的能量。光子要被吸收的话，其能量必须等于两个能级之差。

能量是守恒的。经典力学、量子力学都是如此。我们先从电子的基态开始。光子被吸收以后，电子处于激发态。因此，为了使能量守恒，光子的能量必须等于激发态能量与基态能量之差。只有能量为这个值的光子才会被系统吸收。光子能量决定了光的波长。因此，只有光中的特定颜色会被吸收。

图8.7显示的是光子的吸收。箭头显示的是光子吸收的两条可行路径。这些被称作跃迁（transitions）。图中显示了从n＝1到n＝2，n＝1到n＝3的跃迁。光子要被吸收的话，其能量必须等于两个量子级的能量差。如果光子的能量不等于两个量子级之差，那么这个光子就不会被吸收。

n＝2时的激发态能级和n＝1时的基态能级之差ΔE为：

$$\Delta E=\frac{4h^2}{8mL^2}-\frac{h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E=\frac{3h^2}{8mL^2}$$

光子要有这么大的能量才能使电子完成从基态到第一个激发态的跃

迁。我们把普朗克关系式E＝hv利用到光子能量中来看与ΔE相对应的特定频率的光。因为λν＝c，波长乘以频率等于光的速度，我们可以得出能够被吸收的光的波长（颜色）。

水果的颜色

我们来代入数字。h＝6.6×10-34J·s。电子的质量me＝9.1×10-31kg。至于盒子的长度L，我们假设它等于一个中等分子的大小，即L＝0.8×10-9m（0.8纳米）。这时：

$$\Delta E=\frac{3\ (6.6\times10^{-34})^2}{8\ (9.1\times10^{-31})(0.8\times10^{-9})^2}=2.8\times10^{-19}\mathrm{J}$$

除以h就把能量转换为频率，频率v＝4.25×10^{14}Hz，与之对应的是将被吸收的波长λ＝7.06×10^{-7}m＝706nm。波长为706nm的光是深红色。人眼能看到的是颜色的红色端。如果盒子（分子）更小，如只有0.7nm而不是0.8nm呢？当盒子变小，能被光吸收的能量更高，因此能被吸收的光的波长更短。被吸收的能量与L^2成反比，（L^2是分母），也就是说盒子越小，能级之间间距越大，能量差随着盒子长度的平方增大而增加。盒子长度为0.7nm时，被吸收的波长λ＝540nm，属于绿光。如果盒子比这个更小，如只有0.6nm， λ＝397nm，呈现明显的蓝色，波长位于光的蓝色边缘，裸眼都可以看到。

这些简单的结果一半都适用于分子，只不过其中有更多细节。如果一系列结构类型（原子的类型等）基本相同的分子越大，它越可能吸收红色。盒子里的粒子的结果非常明确地展示了为什么事物会有不同的颜色。小分子吸收光谱上靠近紫外线部分的光。我们无法看到紫外线，所以小分子吸收光以后并不呈现任何颜色。我们看到的颜色是物体对光的反射。被吸收的颜色并不会反射回来。大分子吸收光谱中的可视部分，这些分子吸收光以后赋予了物体颜色。

樱桃是红色的、蓝莓是蓝色的，这是因为它们有不一样的分子，吸收完全不同颜色的光。这些分子存在量子化的电子跃迁。它们只能吸收使它们从基态转向激发态的能量，能量的波长由量子化的能级所决定。就盒子里的粒子而言，它的电子完成跃迁的能量大小只取决于盒子的长度和电子的质量。对于分子而言，这种量子化的跃迁，也即波长和颜

色，既取决于分子的大小，也取决于分子结构以及原子的排列。色素分子吸收可见光的能力很强，色素被用于衣服染色。亮色的植物有绿色的叶、红色的花，它里面包含了很多大小、形状各不相同的分子，这些分子对特定的颜色有很强的吸收能力。正是这些分子吸收者的大小和形状不同赋予了植物绚烂的色彩。如果分子吸收绿色和红色的能力很强，物体反射的就是蓝色，它看起来就是蓝色的。如果分子对蓝色和绿色的吸收力很强，那么只有红色会被反射回来，物体就呈红色。什么颜色被吸收取决于物体分子当中有什么样的量子化能级。

我们在日常生活中总是能看到颜色。颜色是我们遇到的量子现象之一，除此之外还有很多。例如，当你打开电炉时元件变热，电通过金属会生热（见第十九章）就是另一个日常生活中的量子现象。为什么二氧化碳是温室气体（见第十七章）？什么是反式脂肪（见第十六章）？要了解这些系统，我们有必要探究关于分子结构的量子力学。在接下来的几章，我们将探讨原子和分子的量子描述是如何发展并应用到一些普遍的事件和问题中去的。第九章到第十四章是为理解原子和分子提供必要的基础。这些章节包含了很多关于原子和分子行为的有趣信息，把我们刚刚建立起来的量子理论的基本概念与对日常生活现象的理解联系了起来。

第九章
氢原子的历史

在第八章，我们讨论了盒子里的粒子问题。我们假设一个电子被困在图8.1所示的一个一维的小盒子里。盒子里的粒子这个问题很有用，因为你很容易就算出量子化的能级。有公式可以得出盒子里的粒子的能量态是取决于n的离散梯级，n为整数，从1开始，并且可以取任意整数值。不过，公式也指出这是关于量子限制的一个十分不真实的例子。自然界中其实是没有一维系统的。此外，盒子的墙无限高、完全不可穿越，这在物理世界中也不现实。在第四章讨论光电效应的关系时我们说过如果光子的能量足够克服电子被束缚在金属原子周围的能量，那么光子与最初被束缚的电子之间的相互作用能够使电子从金属中逸出（见图4.3）。

但是，基于多种原因，我们有必要观察一下盒子里的粒子。首先，我们发现能级是量子化的（见图8.6）。跟经典力学不同的是当电子被困在分子或原子大小的盒子里，它的能量是不连续的。能量呈不同的梯级。合适能量的光子可以激发电子从一个能级走向另一个能级（见图8.7）。光子的能量必须等于电子起始级的能量与最终达到的那级的能量之差。但是不同于真实系统的是，没有能量能够使电子逃出盒子，因为墙是无限高的。也就是说，电子需要无穷大的能量才能从盒子中跳出。盒子就是一口无限深的井，电子深陷其中，不存在一个既定的能量可以克服无限的束缚能。

盒子中的粒子具有的另外一个重要特性是波函数的性质。波函数是一种可能性振幅波，与电子在盒子中的位置相关（见图8.4）。这些波函数的平方（见图8.5）给出的是在某个空间区域找到电子的可能性。可能性振幅波有波节。如图8.5所示，随着量子数的增加，波节数也增加。波节指的是找到电子这类粒子的可能性为零的位置。

相对一维的盒子里的粒子系统，原子是真实的三维物理系统。原子的三维性质有很大的不同，但正如我们在第十章将要讨论的，对原子做量子力学描述时的一些重要的特性跟盒子里的粒子得到的结果在性质上

相似。原子是量子化的能级。它的波函数随量子数的增加而增加。许多其他事情都是不同的。原子的量子化态有相应的量子数，因为原子是三维的，它的波函数有三维的形状。在第十章我们会以最简单的原子即氢原子为例详细地讨论原子的这些属性。首先，我们先来看一些早期的观察，这些观察表明量子力学无法描述原子。

太阳黑体辐射光谱

我们已经介绍了光谱学的实验方法，即取来自某个系统的光的光谱，或者被某个系统吸收的光的光谱。光谱只是对不同颜色光的强度的记录。我们测量光在每个波长（颜色）下的量。提到颜色时，我们说的不仅指人眼可以看到的颜色，也就是可见的光谱，还指更长的波长（能量更低），即红外线，以及更短的波长（能量更高），即紫外线。系统可以是气体分子的容器、植物的叶子或液体分子，如使红酒呈现红色的分子。我们使用复杂的色素分子来染布料，因为分子的大小和结构决定了它会吸收光中的哪部分波长。

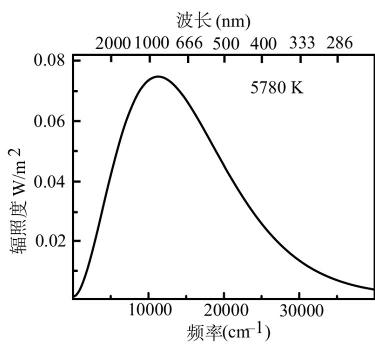


图9.1 利用普朗克公式根据发热物体得来的黑体辐射计算的太阳黑体光谱。曲线很好地反映了去掉细节的太阳光谱。最下面的横轴显示的是以波数为单位的频率（见正文）。最上面的横轴显示的是单位为nm的波的长度。500nm是绿光，400nm是明显的蓝光，666是明显的红光。纵轴是光的量（见正文）。

在第四章中我们简单地讨论了一下黑体辐射。高温的物体会发光。很烫的金属会发红。这些现象可以在电取暖器或电炉子中看到。随着温度升高，颜色变蓝。星球被描述为黑体，我们可以通过星球的颜色判定其温度。普朗克给出了一个公式可以得出某温度下的黑体光谱。图9.1显示的是利用普朗克公式计算的太阳光谱，这是最接近实验测量结果的

值。频率用波数表述（cm^{-1}）。将单位为cm^{-1}的频率乘以单位为厘米每秒（3×10^{10}cm/s）的光速，得到单位为Hz的频率。图9.1中，最上面的横轴显示的是单位为nm的波长。500nm是绿光，400nm是明显呈蓝色的光，666是明显呈红色的光。333nm位于光谱中的紫外线区，人眼无法捕捉到。1000nm位于光谱的红外线区域，也无法被人眼捕捉。这些波长可以用电子光探测器来探测。最初，我们用的是感光胶片。纵轴是辐照度，它表示的是1cm^{-1}宽的频率照在一平米区域上的瓦（焦尔/秒）数。基本上，这个反映的是某个颜色每秒落在一平米区域的能量。

图9.1中的光谱形状基本与实际太阳光谱一致。光谱的计算是通过调整普朗克公式里的温度直至得到与实验光谱最匹配的值实现的。由此得到最佳光谱的温度为5780K，K是温度单位，开尔文（Kelvin）。这个单位是第一代开尔文（1824—1907）男爵威廉·汤姆森（William Thomson）发明的绝对温度单位。开尔文温标之所以在物理界和化学界得到应用是因为0　K有很好的物理意义，它指温度的绝对0度。温度为0 K时，所有与动能（热）相关的原子运动都停止了。动能指移动粒子的能量。要转换为摄氏温度，减去273即可。在摄氏度下，太阳的温度为5507℃。要转换为华氏度（°F），在摄氏温度的基础上乘以9/5加上32即可。太阳表面的温度为9945°F。华氏度是以丹尼尔·加布里埃尔·华伦海特（Daniel Gabriel Fahrenheit）来命名的。

太阳光谱里的暗线

普朗克公式是利用第一个量子概念建立起来的，即在金属中“振荡”的电子的能量不是持续的，值得一提的是这个公式可以用来判定星球的温度。图9.1计算出来的光谱是连续的，这是因为很烫的物体会持续散出颜色（光的能量）。虽然实验测量到的形状如图9.1所示，但线上有些地方很陡，在太阳黑体光谱上是没有的。图9.2是太阳光谱图，图中细细的暗线表示在特定的频率上缺少光。图9.2显示的是来自太阳光的光谱。其中的暗线表示的窄窄的颜色区间代表太阳光中没有到达地球的部分。这部分光在太阳和地球之间的某处被吸收了，这些线被称作吸收光谱线或光谱带。在来自除太阳以外的其他星球的光的频谱中，这些暗线非常明显。

这些在太阳光谱中被看作暗线的波长在充满氢气的弧光灯中也可以

被视作具体的颜色。氢弧光灯或放电灯有一个密封的玻璃柱体，里面充满了氢气，两头都有电极。当灯的一头接上电源正极，另一头接上负极且电压足够高时，通过灯的电弧就像一个小的持续的闪电一样。灯发出来的可见的颜色（波长）就是图9.2显示的暗线的波长。

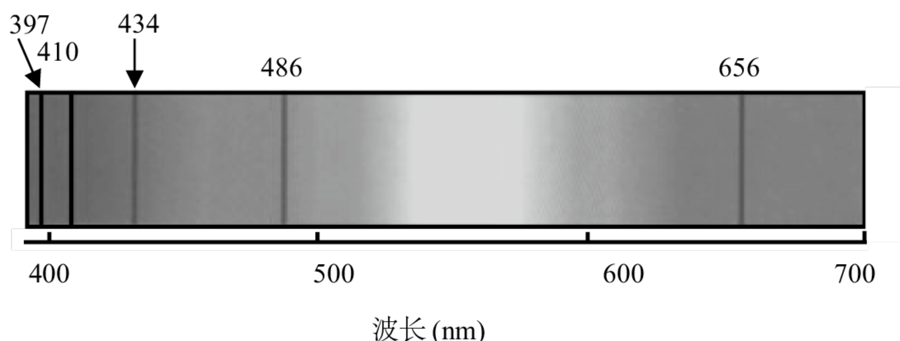


图9.2 太阳光谱中的可见部分。颜色持续的范围是黑体光谱。暗线或暗带表示未能达到地球的颜色，在频谱中它们就是缺失的颜色。这些线部分的波长和频谱以纳米（nm）为单位。

氢的线光谱

1885年，瑞士教师及数学家约翰·巴耳末（John Balmer，1825—1898）进行了理解氢的线光谱的第一次尝试。巴耳末指出光谱中的明线的频率f可以用下列公式表述：

$$f \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}$$

符号∝意思是成正比，所以下面我们会讨论到一个乘法常量。在上述等式中，n为大于2的整数，即3、4、5等。可见部分光谱线被称作巴耳末系。

后来在紫外线和红外线中也发现了这样的线。前者以美国物理学家、光谱学家西奥多·莱曼（Theodore Lyman）命名，称为莱曼系；后者以德国物理学家路易斯·卡尔·海因里希·帕邢（Louis Karl Heinrich Friedrich Paschen，1865—1947）命名，称为帕邢系。1888年，瑞典物理学家、光谱学家约翰纳斯·里德伯（Johannes Rydberg，1854—1919）提出一个公式描述从氢弧光灯中发出的光的频谱线，或者说太阳和其他星球的光中被吸收的光谱。里德伯给出的描述氢原子光谱线的公

式如下：

$$f = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

其中，n_1为从1开始的整数，n_2为大于n_1的整数。$n_1 = 1$得到的是莱曼系。$n_1 = 2$时得到的是巴耳末系。$n_1 = 3$时得到的是帕邢系。常量R_H被称作氢原子的里德伯常量，$R_H = 109{,}677cm^{-1}$。这里这个常量以波数（cm^{-1}）为单位。把这个值代入里德伯公式后，光谱线的频率取决于整数n_1，n_2是波数。如果要把单位转换为Hz，结果要乘以光速（cm/s）,即3×10^{10}cm/s。要找到光谱线的波长，可以取以波数计算的频率的倒数，即除以以波数为单位的频率。例如，如果$n_1 = 2$，$n_2 = 3$，那么：

$$f = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) = 1.52 \times 10^4 cm^{-1}$$

得到以波数计算的频率。这个数字的倒数是$6.56 \times 10^{-5}cm = 656 \times 10^{-9}m$。$10^{-9}m$为1纳米，所以波长为656nm。这是图9.2所示的巴耳末系中的红线。

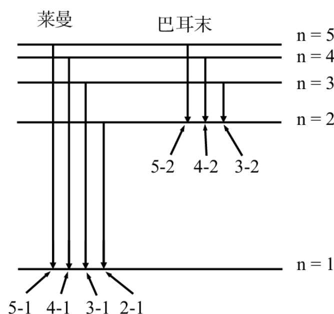


图9.3 在氢原子释放的光谱线中生成莱曼系和巴耳末系的一些能级示意图。例如，向下的箭头表示氢弧光灯中发出的光。图9.2中暗线代表吸收的部分，这里用朝上的箭头表示。各级之间的间距有显示但不是真正的等级。

结合图8.7，我们讨论了盒子里的粒子量子化能级情景下的离散光跃迁。图8.7中盒子里的粒子完成了从$n = 1$的状态到$n = 2$和到$n = 3$的跃迁。自然，氢原子的光跃迁也涉及与具体整数相关的离散频率。1888年，里德伯公式诞生；12年之后普朗克才首次利用量子化能级的概念解释了黑体辐射；37年之后，即1925年，量子理论形成。各种光谱线系通过里德伯公式把能量与整数相关联，这可以被理解为氢原子能级之间的光跃迁。图9.3显示了一些生成莱曼系和巴耳末系的能级。图中，向下的

箭头表示从氢弧光灯中发出的光。一开始氢原子的能级很高，后来降到较低的能级。能量通过光子的发出实现了守恒。要使能量守恒，光子的能量必须等于最初的高能级与后来的低能级之差。在里德伯公式中，n_1可以取的最小值为1，n_2则必须大于n_1。箭头2-1表示n＝2级到n＝1级释放的能量。莱曼系中下一个高能量释放是从n＝3级降到n＝1级。在里德伯公式中，下一个可能的值为2，n_2必须大于n_1。因此，3-2表示的是巴耳末系下的最低能量释放线。氢原子从n＝3级开始，以n＝2级结束，通过释放波长为656nm的光子，能量达到守恒。光照在氢原子上时有部分被吸收，图中以向上的箭头表示。巴耳末系的吸收如图9.3所示。

玻尔的氢原子理论——还差那么点

尼尔斯·玻尔（Niels Bohr，1885—1962）第一个详细描述了氢原子的能级。1922年，“因在研究原子结构和从原子发出的辐射方面的贡献”，玻尔荣获诺贝尔物理学奖。玻尔的氢原子理论被称为老量子理论。玻尔做了很多推进，事实上他已经能够准确计算氢原子的能级，因此也就掌握了里德伯关系，并且能够预测所有的氢原子的光谱线。有两个我们用到的观点也是由玻尔首次提出的。他指出原子系统只存在于特定的“静止”状态下。现在，我们通常称为能量的特征态。每种特征态下都有既定的能量E。从一个静止状态过渡到另一个状态要通过吸收、释放光或其他能够让系统获得或消减能量的方式，中间转移的能量应该等于两个状态之间的能量差。这是图9.3和图8.7背后的基础概念，图中箭头代表吸收或者释放光引起的一种状态向另一种状态的过渡。

玻尔也提出了后来人们熟知的波尔频率规则（Bohr Frequency Rule）。从能量为E_1的初始状态向能量为E_2的最终态过渡时释放或吸收的光的频率等于两个能量之差除以普朗克常量，如下：

$$v=\frac{|E_1-E_2|}{h}$$

其中v为频率，h为普朗克常量（$h=6.6\times10^{-34}$J·s）。公式中的竖线表示绝对值。如果是吸收的情况，E_1小于E_2，所以E_1-E_2为负值。绝对值意味着把负值也变成正值。频率v应该为正数。两边同时乘以h就得到能级（静止的状态）之差ΔE，ΔE＝hv，也就是普朗克关系式，第四章

中我们曾用它来解释光电效应。

什么是氢原子？玻尔的方法在哪些方面失败了？一个氢原子由两个带电粒子和一个带正电的质子组成，电荷为＋1，电子带负电，为-1。当我们说电荷为1时，其实我们指的是质子的电荷。其实电荷的真正单位是1.6×10^{-19}C，C代表库伦（Coulomb），是电荷的单位。1911年，欧内斯特·卢瑟福（Ernest　Rutherford，1871—1937）做过的一个实验显示原子有一个很小、很重、带正电的原子核，原子核的周围有一个或多个电子。1908年，“因为对元素蜕变以及放射化学的研究”，卢瑟福摘得诺贝尔物理学奖。卢瑟福的研究结果适用于氢原子，意味着质子是原子核、原子核外有一个电子。就算氢原子的原子核只有一个质子，它的质量也远远大于一颗电子。质子的质量$m_p = 1.67 \times 10^{-27}$kg，而电子的质量$Me = 9.1 \times 10^{-31}$kg。一颗质子的质量约是电子的1836倍。

在玻尔模型中，电子绕着质子运行，就像星球围绕太阳转一样。$n = 1$时为氢原子最低的能量态，这时电子围绕质子转动的轨迹为圆圈。当$n > 1$时，即处于高能量态时，电子绕质子的运动轨迹有多种形状。有些还是圆圈，有些则是椭圆。依照前几章的内容，这里的电子围绕质子的运动图是个直接警告。第六章讨论了海森堡不确定性原则。我们知道一颗绝对小的粒子无法有经典轨迹。要有一个轨迹，你需要同时知晓粒子的位置和动量。但是按照海森堡不确定性原则，我们不可能同时准确地知道位置和动量。不确定性关系公式为$\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$，其中h是普朗克常量。绝对小粒子是用可能性振幅波而不是轨迹来判断的。1913年，玻尔给出了关于氢原子的数学式，但当时绝对小粒子的性质并不为人所知。

当波尔方法运用到氢原子以外的其他系统中时，其失败显而易见。玻尔的方法可以很准确地预测能级，因而也可以预测氢原子的光谱，但是如果换成另一个简单的原子系统（如氦），这个方法就不能用了。它也无法合理地预测氢分子这样最简单的分子的属性，氢分子里包含了两个氢原子。玻尔的方法没能考虑把两个原子绑在一起形成氢分子的化学键。虽然玻尔是朝正确的方向迈进了，但是他的方法还是失败了，1925年，这些失败最终促进了真正的量子理论的发展。

第十章
氢原子：量子理论

1925年，薛定谔和海森堡分别发展着各自的量子理论。他们的公式在数学上是不同的，但是他们的理论都很严谨，都构成现在量子理论的基础。与此同时，狄拉克也对量子理论做出了卓著贡献。首先，他给出了量子理论的一个统一视图，里面包含了薛定谔和海森堡的理论，虽然数学方法各异，但都是量子力学的表述。另外，他还发展了氢原子的量子理论，与爱因斯坦的相对论一致。薛定谔的公式经常被拿来描述原子和分子。因此，我们在对氢原子及更大的分子、原子进行讨论时大部分都基于薛定谔方法下的概念和语言。

薛定谔方程

我们运用了一个简单且正确的数学方法获取盒子里的粒子的能级和波函数，但是这个方法并不是通用的。举个例子来说，它不能用来找出氢原子的能级和波函数。事实上，我们一直在用的语言，即波函数和可能性振幅波都来自薛定谔的量子理论公式。1925年，薛定谔提出后来人们熟知的薛定谔方程。薛定谔方程是一个复杂的三维微分方程。我们不会去解关于氢原子或其他原子、分子的薛定谔方程。不过我们会用很多相关的结果去理解原子和分子，先从氢原子开始。

利用薛定谔方程解氢原子问题尤其重要，这是因为它正好可以解决这个问题。氢原子是个“两体”问题。它会有两个相互作用的粒子——质子和电子。另一个简单的原子是氦原子，它有一个原子核，电荷为+2，还有两个带负电荷的电子。这是一个三体问题，无法利用方程解决。在经典力学中，解三体问题也是不可能的。要判定绕太阳公转的地球轨道以及绕地球公转的月球轨道，用经典力学是办不到的。但是，量子力学和经典力学中都有非常复杂的近似方法正好可以准确解决这些不能解决的问题。而且这个近似的方法并不代表它是不准确的。无论如何，因为氢原子的问题正好可以用量子理论来解决，它成为我们理解更

为复杂的原子和分子的起点。

薛定谔方程对氢原子的描述

把薛定谔方程应用在氢原子上可以得出什么？我们可以得到氢原子的能级，以及与氢原子各个状态相对应的波函数。波函数是一种三维的可能性振幅波，它指引我们在哪些地方可能找到电子。关于氢原子问题，薛定谔的解法给出的能级与实证获得的里德伯公式一致，能级为：

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

其中，n为主量子数。n的值为大于或等于1的整数。描述任意两个能级之间的能量差的即为里德伯公式。但是，在薛定谔的解法中，R_H不是一个经验参数。在解决问题时，薛定谔发现里德伯常量是由一些基本的常量决定的，如下：

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_o^2 h^2}$$

其中，h是普朗克常量，e是电子的电荷，ϵ_o是真空电容率，也是常量。$\epsilon_o = 8.54 \times 10^{-12} C^2/J{\cdot}m$，　单位为平方库伦每焦耳·米，μ是质子和电子的约化质量。

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$$

其中，m_p和m_e分别为质子和电子的质量。电子和质子上的电荷及其质量上文已经给过。

里德伯利用实验数据得出了一个经验公式描述氢原子的线光谱，而薛定谔利用量子理论给出的氢原子问题的解法得到的结果与之完全不同。首先，让我们花点时间来赞叹一下1925年的量子理论。薛定谔导算出的氢原子的能级中没有可调参数。所有必要的常量都是粒子的基本属性以及使电子的负电与质子的正电相互吸引的静电作用。薛定谔没有看实验数据然后调整常量R_H直至与数据相匹配。他发展了一种理论主义并

把它应用到氢原子上。事实上，这个理论在应用时，只用基本的常量再现了实验可观察部分，即氢原子的线光谱。而在玻尔的理论中，薛定谔方程已经被成功应用到很多其他问题上，包括除氢原子外的原子以及或大或小的分子。如前所述，大于氢原子的原子、分子等涉及两个以上粒子的系统不能用薛定谔方程得到确切的解。但是，许多强大的类似技术已经发展起来，可以得到薛定谔方程关于原子、分子和其他类型量子问题的准确解。因为计算机的出现以及计算机的强大能力，薛定谔方程可以应用于非常大、非常复杂的分子上。后续章节会提到分子是有形状的。薛定谔方程关于分子的解给出的是分子的能级和波函数。波函数提供了描述分子形状的必要信息。

四个量子数

氢原子在不同状态的能量取决于一个量子数n。与原子里的电子相关的量子数其实有四个。这是在用量子理论解决氢原子问题时得到的。其中一个只适用于有不止一个电子的原子和分子。从这个意义上讲，氢原子是个特例，因为它只有一个电子。除了有主量子数n之外，氢原子还有另外两个量子数：l和m。l是轨道角动量量子数，m是磁量子数。这两个量子数与n一起决定了特定能量下有多少个不同的状态，同时也决定了波函数的形状。第四个量子数是s，自旋量子数。玻尔在利用量子理论解决氢原子的问题时，电子是在有不同能量和形状的轨道上运动的。薛定谔关于氢原子问题的正确量子解法得出了能量和波函数，它们与玻尔的各个轨道相对应，我们称为“轨域”（orbital）。在讨论原子和分子时，我们经常把波函数和轨域两个词替换着用。不同于玻尔的轨道，轨域指的是遵循海森堡不确定性原则的可能性振幅波。

如前所述，主量子数n可以取任何大于等于1的值，1、2、3、4等。l可以是0到n-1中的整数。m可以取l到-l之间的任何整数。s只能取两个值，+1/2或-1/2。表10.1对这些值做了整理。

由于历史原因，具有不同l量子数的状态有不同的名字。如果是s轨域，l=0。如果是p轨域，l=1。如果是d轨域，l=2。f轨域中l=3。我们在对所有原子进行讨论时只看f轨域，即l=3的情况。如前所示，轨域类型不同，形状也不同。

因为氢原子各状态（轨域）的能量仅取决于量子数n，n＞1时，处于同一能量的状态可能不止一个。n＝1时，l＝0，m＝0（见表10.1）。因此，n＝1时，轨域只有一个。l＝0，所以它被称为1s轨域。1是n的值，s为l＝0。n＝2时，l可以等于0，这时就得到了2s轨域。但是，n＝2时，l也可以等于1。l＝1时，m可以为1、0，或者-1（见表10.1）。l＝1时为p轨域，p轨域有三个，分别为$2p_1$、$2p_0$和$2p_{-1}$。2是主量子数n。p表示l＝1，三个下标是m的三个可能值。n＝2时，对应的是四个不同的状态。

表10.1 量子数

n ⇨ 1, 2, 3, 4, 5, ···

l ⇨ 0 to n – 1 （整数点） → l = 0 s 称谓；l = 1 p 规域；l = 2 d 状态；l = 3 f

m ⇨ + l to – l （整数点）

s ⇨ +1/2 or –1/2 → 只有一个以上的电子

如果n＝3，l可以为0，得到的是3s原子轨域。l可以为1，这时m＝1、0、-1，得到$3p_1$、$3p_0$、$3p_{-1}$。此外，l也可以为2。l＝2时，m可以为2、1、0、-1和-2。这时得到的是d轨域，$3d_2$、$3d_1$、$3d_0$、$3d_{-1}$和$3d_{-2}$，一共五种。因此，n＝3时有九种不同的状态：一个s轨域、3个p轨域、5个d轨域。当n＝4时，对应的是4d轨域：$4d_2$、$4d_1$、$4d_0$、$4d_{-1}$和$4d_{-2}$。此外还有7种f轨域，$4f_3$、$4f_2$、$4f_1$、$4f_0$、$4f_{-1}$、$4f_{-2}$、$4f_{-3}$。当n＝4时，一共有16种状态，1个s轨域、3个p轨域、5个d轨域、7个f轨域。

前面已经说过每一个轨域都有不同的形状。通常我们都会给轨域起一个能显示其形状的名字。例如，三种不同的2p轨域不是叫作$2p_1$、$2p_0$、$2p_{-1}$，而是通常被称作$2p_x$、$2p_z$和$2p_y$。在看到形状之后，下标和形状的关系就一目了然了。

氢原子的能级

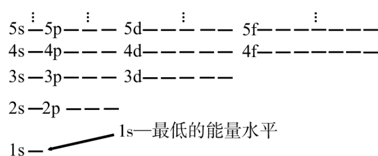


图10.1 氢原子能级图。各级之间的间距没有

成比例。图中显示的是前面五级。能量只取决于主量子数n。轨域和每个类型的数字也显示出来了。n＝4时只有一个s轨域，3个不同的p轨域，5个不同的d轨域和7个不同的f轨域。可以接着画n＝6的级。有时不同的级也被称为壳层（shells）。

图10.1显示的是氢原子的能级图。图中显示的是n＝1至n＝5之间的级。为了清楚地显示，各级之间的间距不怎么成比例，但如图10.1所示，随着n的增加，各级之间的间距变小。另外，随着n的增加，n的某个值下具有的状态（轨域）也增多。氢原子是个特例，因为它只有一个电子。对于氢原子来说，n值相同的所有轨域具有相同的能量。下一章会提到不止一个电子的原子在某个n值下轨域的能量会随l的不同而不同。

氢原子的轨域

虽然氢原子的能量只取决于主量子数n，但是l和m还是很重要的。这些量子数一起决定了轨域的形状，并决定了氢原子的属性及其他方面。举个例子来说，量子数m是磁量子数。三个2p轨域$2p_1$、$2p_0$和$2p_{-1}$因为量子数不同而有差别。当氢原子被放在磁场中，这三个轨域的能量就不再是一样的了。

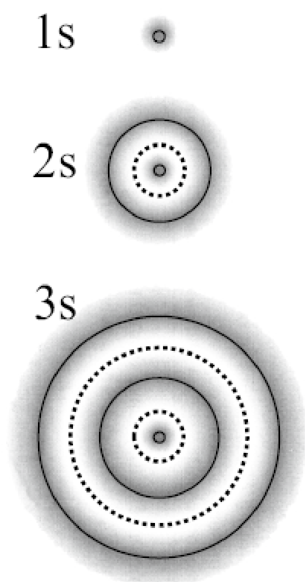


图10.2 1s轨域，2s轨域，3s轨域二维图示。实际上它们是球体。暗色表示找到电子的可能性更大。实线为可能性最大的距离。虚线为可能性为零的波节。虽然轨域是这么画的，其实它们的外缘很分明。轨域是种波，距离越远时变得越小，但只有距离中心无穷远时才衰退为零。

根据薛定谔方程（见图10.1）计算出来的能量级，图9.3的经验图的由来就一目了然了。氢原子线光谱以及里德伯公式描述的光跃迁都是氢原子能量级之间的跃迁，能量级是在没有调参情况下利用量子理论计算出来的。

如前所述，量子数n，l和m共同决定波函数的形状。s轨域中l＝0。l＝0说明电子在运动中与原子的原子核之间没有动量。所有方向都是一样的，所以s轨域是个球对称的三维可能性振幅波。图10.2是1s轨域、2s轨域和3s轨域（可能性振幅波）的图例。阴影部分表示在距离中心那么远的地方更有可能找到电子。实线圆圈显示的是可能性最大的距离。在2s轨域和3s轨域中，白色区域的中心（虚线圈）为波节，即找到电子的可能性为零的地方。从1s到2s再到3s，轨域变得越来越大。随着量子数n的增大，在距离原子核更远的地方找到电子的可能性也增大。

轨域逐渐变大是因为随着量子数n的增加能量也增加了。氢原子能量级的公式前面有一个负号，$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$。我们用了符号法则，更低的能量就是更多的负能量。氢原子由一个质子和一个电子组成，二者通过库伦作用即静电作用相互吸引，异极相吸。质子带正电，电子带负电。当质子和电子的距离无限远时，它们相互感应不到。因为距离很远，二者之间不会产生吸引。当粒子相隔无限远时，系统的能量为零。电子和质子的吸引力随着距离的减小而增加。系统的能量降低为越来越大的负值。2s轨域的电子距离质子的平均距离大于1s轨域的，而3s轨域中电子与质子之间的平均距离更远。这在图10.2中体现得很清楚。随着量子数的增加，能量变成一个越来越小的负值。n值较大时，不需要多大的能量就能把电子和质子分开，也就是原子的电离。电离指的是把电子从原子中拉出来使它们不再绑在一起。n＝1时，电离原子需要的能量为R_H。需要给原子注入这么多能量才能克服束缚力-R_H。n＝2时，实现氢原子的电离需要的能量仅为$R_H/4$。n＝3时，需要的能量更少，$R_H/9$就可以了。

s轨域的空间分布

为了更好地理解在某个位置找到电子的可能性的空间分布，我们有必要做两种波函数的绘图。一种是只把波函数作为一种描述距离原子核的距离的函数。另一个称为径向分布函数，后面马上会提到。图10.3波函数Ψ(r)为离质子距离的函数，质子位于原子的中心。这类图描述的是从中心出发在径向外延的线上找到电子的可能性振幅。图10.2中，r是从阴影区的电子分布出发、朝右移动的水平线。图10.3显示在一条线上找到电子的可能性急剧下降，在距离原子核3 Å 时几乎为零。

图10.3的问题在于它并没有考虑原子的三维性质。看一看图10.2中的1s轨域，把线右移、左移或上下移动，你可以知道在距离中心多远的地方能找到电子。你也可以朝对角方向移动r，得到的找到电子的可能性是一样的。原子是三维的，你也可以前后移动从而找到电子。要想知道在与质子相隔距离为r的地方找到电子的可能性，你需要把所有这些不同直径方向的结果统计起来。

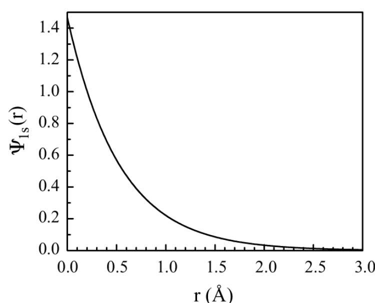


图10.3 1s波函数Ψ(r)为距离质子的距离r的函数。从原子中心出发在径向外延的线上找到电子的可能性与Ψ(r)成正比。r的单位为 Å，即10^{-10}m。

真正的问题是当你把所有可能的方向都加起来时，在与原子核相隔特定距离的地方找到电子的可能性是多少？也就是在半径为r的薄薄的球形壳层上找到电子的可能性是多少？随着r的增大，球形壳层的体积也逐渐增大，到了一定距离时，它抵消了波函数递减的事实。要理解这个薄薄的球形壳层的滚动，可以想象有一些空心的橡胶球，每个球的橡胶壁厚度相同。半径小（r小）的球壁所需要的橡胶比半径大的球要少。如果画一条直线穿过球的中心直至球壁，在到达球壁时，你问橡胶的厚度是多少，厚度与球的半径无关。但是很显然，空心球越大，球壁里的橡胶相对小球来说越多。

球的表面积为$4\pi r^2$，r是球的半径。用表面积乘以球壁的厚度你就得到了球里的橡胶量。显然，大球含有的橡胶比小球多。如果半径增加一倍，橡胶的含量增加4倍。另一个重要的点是当r为零时，球壁中的橡胶量也为零，这是因为表面积$4\pi r^2$为零。问电子与原子核之间的距离是否为r，就等于问半径为r的球的球壁中含多少橡胶。我们要考虑到随着半径增加球表面积也会增加。

径向分布函数

要考虑原子的三维性质，径向分布函数正是我们需要的。随着r的增加，我们从所有方向去寻找电子，就必须考虑到$4\pi r^2$这个系数。径向分布函数描绘的是在与原子核相距r的所有方向上找到电子的可能。在第五章我们已经讨论过玻恩的波函数诠释，这个诠释是说在空间某个区域找到粒子的可能性与波函数的绝对值的平方成正比。这里我们想知道的是在半径为r的球形薄壳层上找到电子的可能性。这就是径向分布函数，$4\pi r^2|\Psi|^2$，竖线的意思是绝对值。对我们要处理的函数来说，我们只需要将波函数平方就可以了。

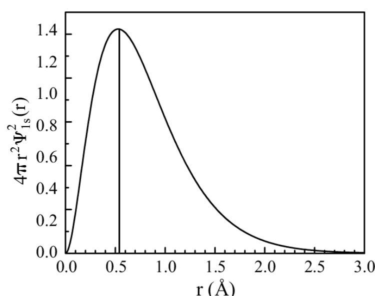


图10.4 1s轨域的径向分布函数，它是距离质子的距离r的函数。径向分布函数是在距离质子距离为r的球形薄壳层上找到电子的可能性。径向分布函数考虑到电子可以在从质子出发径向外射任何一个方向被找到。距离r的单位为Å，也即10^{-10}m。

图10.4显示的是氢原子在1s状态下的径向分布函数。最大可能性不是出现在原子的中心，因为r为零时，球形壳层的体积也为零。竖线显示的是最大可能性分布的位置。那时r＝0.529Å。这个数字很重要，也很有意思。在玻尔关于氢原子的旧量子理论中，1s状态下电子围绕半径为0.529Å的轨道运行。这个距离被称为玻尔半径，符号为a_0。用量子力学

对待氢原子的正确方式告诉我们电子是一种可能性振幅波，最大的可能性所在的距离等于玻尔半径a_0。这并不是巧合。事实上玻尔半径是一个基本常量：

$$a_0 = \frac{\epsilon_o h^2}{\pi \mu e^2}$$

当里德伯常量确定之后，所有参数都是上面求过的。氢原子的能量级可以写成与玻尔半径相关的关系式：

$$E_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o a_o n^2}$$

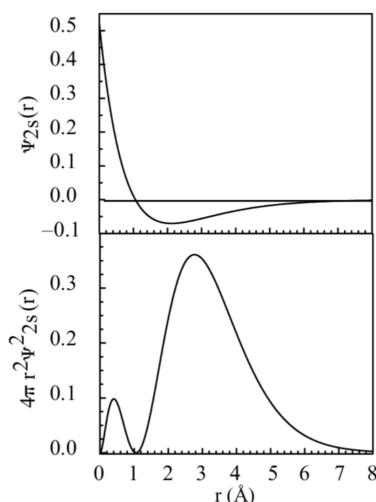


图10.5 2s氢原子波函数（上半部分）和径向分布函数（下半部分），它们为距离质子的距离r的函数。波函数开始时值为正，在略大于1Å（$2a_0$）的地方穿过波节，然后值变为零。径向分布函数显示找到电子的最大可能性峰值大约位于2.8Å处，而大部分可能性都散落在2Å至4Å之间（见图10.2）。距离r的单位为Å, 也就是10^{-10}m。

图10.5和图10.6为2s和3s轨域的波函数（上半部分）和径向分布函数（下半部分）。2s轨域的波函数上有一个波节，也就是波函数值为零的地方。关于波节，我们结合盒子中的粒子的波函数（见图8.4）已经讨论过了。在波节上，找到粒子的可能性为零，这里的粒子指的就是电子。2s函数开始时为正，在两倍于玻尔半径的距离处$2a_0$跨过为零的波节，然后值为负。波函数的值退为零。在8Å处，波函数的值非常小。我们已经仔细讨论过，波函数是种可能性振幅波，跟其他波一样，它们可

以为正也可以为负。图10.5的下半部分显示的是2s的径向分布函数。它是指在与原子核相距r的地方找到电子的可能性。可能性总是为正，因为它们等于波函数的平方，平方值总是为正。波可以是正值也可以是负值，但是可能性要总是为正数或零才说得通。径向分布函数显示可能性大部分在2Å至4Å，这从图10.2也可以看出来，只是不是量子化的。可能性的峰值位置约为2.8Å。

从图10.6可以看出，3s波函数有两个波节，也就是说波函数两次穿过零点。氢原子波函数跟盒子里的粒子（见图8.4）一样都有这个特点。n＝1时没有波节。n＝2时有一个波节。n＝3时有两个波节。s轨域上的波节数为n-1。3s波函数开始为正值，后来变为负值，大约在16Å时变得非常小。3s径向分布函数显示可能性大部分位于距离原子核很远的地方。可能性峰值出现在7Å左右。大部分可能性在5Å至11Å之间。图10.4、图10.5和图10.6中的三个径向分布函数是图10.2信息的量子化显示。随着主量子数n的增大，s轨域越来越大，波节也越来越多。

p轨域的形状

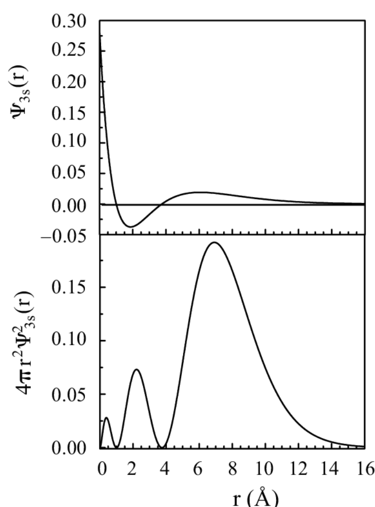


图10.6 3s氢原子波函数（上半部分）和径向分布函数（下半部分），它们都是距离质子距离r的函数。波函数开始时为正，经过波节后变为负，再经过一个波节，值又为正，然后值衰退为零。径向分布函数显示找到电子的最大可能性峰值大概位于7Å的位置，大部分可能性都在5Å至11Å（见图10.2）。距离r的单位为Å，也就是10^{-10}m。

2s轨域的n＝1、l＝0、m＝0。n＝2时，l也可以等于1，相应的m＝1、0、-1。这三个不同的m值形成了三种不同的2p轨域。这在图10.1的能量级图中有显示。图10.7绘出了这三个不同的2s轨域。之前我们已经说过，因为形状的缘故，2p轨域经常被称为$2p_Z$、$2p_Y$和$2p_X$。每个轨域有两个瓣：一个正瓣、一个负瓣。哪个瓣为正哪个瓣为负是任意的，但是因为角节面的存在，符号必须是一正一负。$2p_Z$轨域的瓣指向z轴。节面（图中阴影部分）为xy平面。这个平面（z＝0）上，找到电子的可能性为零。波函数的符号在穿过波节时会发生变化。2s轨域上有一个径向节点。径向节点是在距离中心某个距离的地方有一个节点。每个p轨域都有一个角节点，所有方向上（一个平面上）有一个节点。2p轨域没有径向节点，3p轨域有一个径向节点、一个角节面，4p轨域有两个径向节点。

$2p_Y$轨域的波瓣指向y轴，它的节面为xz面。$2p_X$轨域的瓣指向x轴，节点面为yz面。图10.7的2p轨域图例跟图10.2描绘的s轨域类似。图10.7让人可以感觉到哪块区域有大量电子可能性振幅。但是，也要意识到这些可能性振幅波会在远离原子核的过程中平滑地消退。图中，波瓣戛然而止，到那时波函数在走了很远之后才跟图10.3的1s轨域一样消退。虽说如此，我们还是可以利用图10.7感受一下2p轨域的形状。当我们讨论分子的约束力和分子的形状时，这些非常重要。

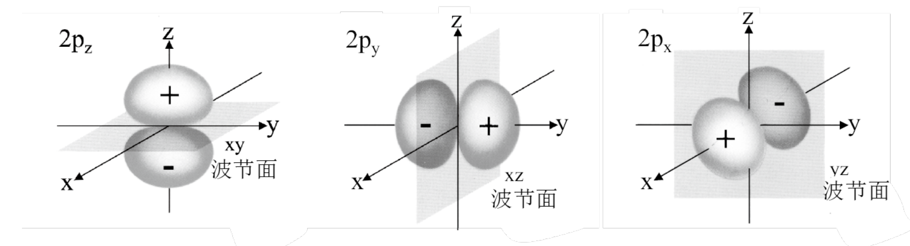


图10.7 三个氢原子2p轨域$2p_z$、$2p_y$和$2p_x$图例。每个轨域有两个瓣，一个为正、一个为负。每个轨域有一个角节面，也就是有一个找到电子的可能性为零的面。$2p_z$轨域的瓣沿着z轴延伸，节面为xy面，如图中阴影部分所示。$2p_y$轨域的瓣沿着y轴延伸，节面为xz面。$2p_x$轨域的瓣沿着x轴延伸，节面为yz面。各个图例中的瓣显示出大部分电子可能性振幅所在的位置。这些可能性振幅波在远离原子核（质子）的过程中平滑地消退为零，不会像图例中那样戛然而止。

d轨域的形状

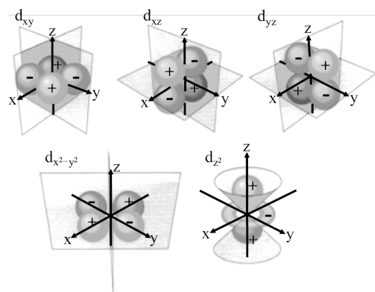


图10.8 五个氢原子3d轨域图例，其名字根据其形状而来。每一个轨域都有两个角节点，一个正瓣一个负瓣。角节点在其中的四个图中是一个面，在第五个图中呈磁盘状。跨过节面之后波函数的符号改变。每个图的瓣显示了大部分电子可能性振幅存在的位置。其中的四个轨域含有四个瓣。dZ^2轨域形状跟其他的不同。它还是有两个节面，xy面和锥面。这些可能性振幅波在远离原子核（质子）的同时平滑地消退为零，并不会像图中那样戛然而止。

n＝3时，l可以等于0，得到3s轨域。l可以等于1，m＝1、0、-1，由此得到三种不同的sp轨域。此外，l可以等于2，m＝2、1、0、-1、-2，由此得到五种不同的3d轨域。这在图10.1的能量级图中有显示。图10.8显示的是五种不同的3d轨域。跟p轨域一样，d轨域也有显示其形状的名字，不是仅仅用量子数m命名的。其中的四个轨域基本形状相同。每一个都有四个瓣，两个角节面。两个瓣为正，两个为负。穿过节面后瓣的符号就改变了。第5个轨域，$d_Z{}^2$形状与前四个不同，但它也有两个角节面。一个是xy面，另一个是图中所示的锥面。跟p轨域一样，图10.8的阴影部分为大部分电子可能性振幅所在的区域。这些可能性振幅波在远离原子核的同时平滑地消退为零。

n＝4时，除了s、p和轨域外，l也可以等于3，由此得到7个可能的m值。这就是七个f轨域。f轨域有三个角节点，形状也很复杂。下一章讨论比氢原子更大的原子时我们会提到只有很重的元素才有含有电子的f轨域，这些f电子一般并不参与形成化学键。许多分子，特别是主要元素为碳的分子，也就是人们常说的有机分子，主要有2s轨域和2p轨域。但是，金属这样含有更重的元素的分子也会有d轨域。

在第十一章中，我们将进一步讨论氢原子，以理解所有原子的属性。因为这些更大的分子有不止一个电子，四个量子数s就发挥作用了。通过运用这些简单的原则，我们将会理解原子的许多属性以及它们是怎么形成分子的。

第十一章
多电子原子和元素周期表

原子和分子物质的属性是由构成物质的原子的量子力学细节决定的。一般食用盐含的是氯化钠NaCl。Na是钠原子的符号。钠的原子数为11。原子数指原子核中质子的数量，也就是原子核中的正电荷。Na的原子核中有11个质子，11个带负电的电子。氯（符号Cl）的原子数为17。Cl的原子核中有17个质子，17个电子。食盐是由NaCl白色晶体组成的，把食盐放入水中Nacl会溶解。在水中，Na变成带正电的钠离子，Na^+（钠丢失了一个电子），而Cl变成了带负电的氯离子，Cl^-（氯得到了一个电子）。钠出让一个电子给氯，自己变成了钠离子（带正电的离子），氯变成了氯离子（带负电的离子）。钠离子和氯离子上的电荷时这些离子很容易溶于水。

甲烷是我们在燃气炉、燃气烘干机和发电厂里烧的天然气。它的化学式为CH_4。这说明它有一个碳原子（符号C，原子数6）绑在（附在）四个氢原子（符号H，原子数1）组成。甲烷放在水里时不会变成离子。事实上，它不溶于水。除非被加热到很高的温度，如放在火焰上，否则它不会分解。为什么NaCl溶于水后会分解为Na^+和Cl^-，而碳总是形成四个化学键，甲烷在水中并不分解？要了解这些问题的答案以及所有原子的众多属性，我们需要来看看含多个电子的原子的性质以及元素周期表里的原子的一些系统信息。

与众不同的氢原子

氢原子不同于其他原子，这个差异非常重要。氢原子有一个带正电的原子核（一个质子）和一个带负电的电子。它具有的唯一静电反应就是电子被质子吸引，因为异极相吸。下一个简单的原子是氦。氦有一个带正电的原子核，电荷为+2（符号He，原子数2），还有两个电子，每个各带-1的负电。每个电子都被原子核吸引。另外，两个电子相斥，因为同极相斥。这种排斥被称为电子对互斥。因为一个氢原子只有一个电

子，不存在电子对互斥。

氢原子的能级图（图10.1）显示所有原子数n相同的轨域有相同的能量。所以2s轨域和2p轨域有相同的能量。3s轨域、3p轨域和3d轨域能量相同。能量只取决于主量子数是因为氢原子只有一个电子。在图10.2、图10.7和图10.8中，s轨域、p轨域和d轨域的形状各不相同。在氢原子中，电子与原子核之间的平均距离不受轨域形状的影响。所以，不论是在3s轨域、3p轨域或3d轨域里，电子的能量都是一样的。为什么呢？从3s轨域、3p轨域和3d波函数的平均空间分布来说，电子与原子核之间的吸引力是相同的。

轨域形状很重要

当电子不止一个时，轨域的形状就很重要了。在氦中，如果两个电子被放在2s轨域中，其能量比它们被放在2p轨域里时要低。平均而言，2s轨域中的两个电子之间的距离大于2p轨域里的两个电子之间的距离。电子对互斥增加了能量。因为两个电子在2s轨域中隔得很开，电子对的互斥（增加的能量）不像在2p轨域里的两个电子那么强。因此，在多电子的原子（除氢原子外的所有原子）中，2s轨域的能量低于2p轨域。n＝3时，平均而言，3s轨域里的两个电子之间的距离比3p轨域里的大，而3p轨域里的两个电子间的距离又比3d轨域里的大。然而，3s轨域的能量比2s轨域的高。平均而言，3s轨域中的电子离原子核更远，因为3s轨域比2s轨域要大（见图10.2、图10.5和图10.6）。因此，它与原子核之间的吸引作用更弱。吸引力弱，能量增加。原子核的吸引把电子束缚在原子核周围。符号体现的法则是束缚力越大，能量越低。电子陷入带正电的原子核的吸引井里。吸引力越强，电子陷入井里的程度就越深。要把电子从井里拉出来需要的能量越多，也就是把它拉离原子核需要的能量越多。

多电子的原子的能量级

主量子数n既定时，能量的大小顺序为ns＜np＜nd＜nf。对于同一类型的轨域来说，n越大，能量就越高。多电子的原子的一个重要特性

是能量取决于两个量子数n和l。l是角动量量子数，决定了轨域的形状。图11.1是多电子的原子能量级图。n＝1时，只有一种轨域，l＝0，为s轨域。所以1s轨域的能级最低。n＝2时，l可以为0或1。根据l值我们得到了2s轨域和三个不同的2p轨域。l＝1时，m有三个可能值，m＝1、0、-1。这跟氢原子一样。最大的差别在于对于多电子的原子来说，2s轨域的能量低于2p轨域的能量，见图11.1。n＝3时，有3s轨域、3p轨域，还有3d轨域。如图11.1所示，3s轨域在3p轨域下方（能量更低），3p轨域又在3d轨域之下。

能量级排序时一个非常重要的方面是量子数n不同的能级混在一起了。虽然3d轨域在3p轨域之上，4s轨域的能量其实是在3d轨域之下的（见图11.1）。轨域的排序也可以参见图11.1。我们看到，能级的顺序为1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p、5s、4d，等等。调换4s和3d的顺序就的到了大家常说的第一过渡系，把5s和4d调换一下就得到第二过渡系。排序对决定各种原子的属性来说非常重要。在我们讨论元素周期表时，顺序的调换和过渡系的意义就会很明显。不过，在这之前我们要讨论一下怎么把原子“放进”图11.1所示的能级中。

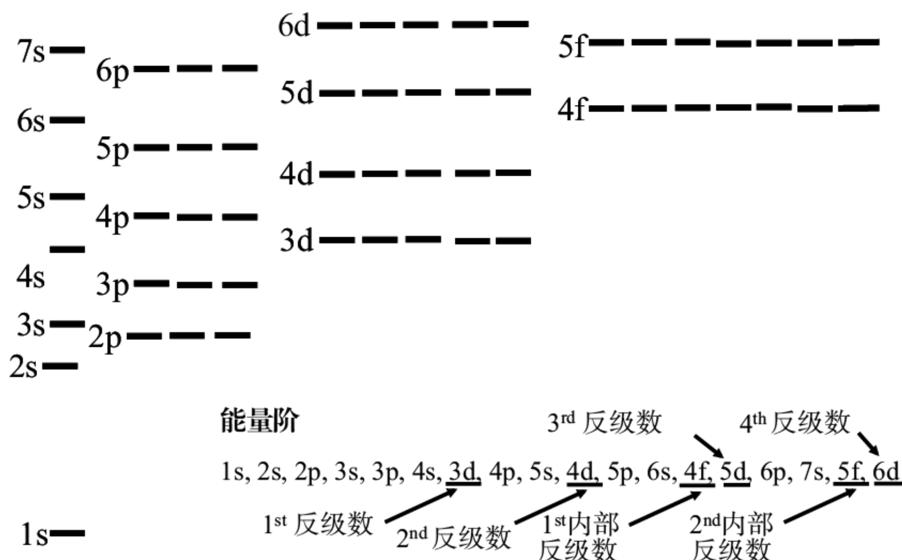


图11.1 含多个电子的原子的能级图。各级之间的间距不是呈比例的。氢原子的能量只取决于n（见图10.1），多电子的原子的能量大小取决于主量子数n以及角动量数l。n＝4时，只有一个s轨域（l＝0），三个不同的p轨域（l＝1），五个不同的d轨域（l＝2），和七个不同的f轨域（l＝3）。

三个法则

氢原子有一个带＋1电的原子核，一个带负电的电子。氦原子有一个带＋2电的原子核和两个带负电的电子。接下来是锂原子（符号Li），原子核的电荷为＋3（原子数为3），它有三个带负电的电子，之后是铍(Be)，有一个电荷量为＋4的原子核和四个带负电的电子。问题是如果我们有含有具体个数的电子，如带四个电子的铍原子，那么这些电子的能级是多少？对于氢原子来说，最低能态是这一个电子在1s轨域的时候状态。如果我们激发了原子的1s电子，使其到达2p状态（通过吸收光或电弧增加能量），它会退回最低能态，并通过释放光子达到能量守恒。光子从氢原子的各个能级被释放出来就形成了第九章和第十章讨论的线光谱。至于不止一个电子的情况是怎样的我们并不清楚。如果铍原子的四个电子都进入1s轨域呢？事实证明这种情况不可能发生。

无数量子理论给了我们三个法则，教我们如何把电子放进能级中（见图11.1）得到各种原子中电子的组态。我们用到了Aufbau程序，也就是构造程序。这三个法则告诉我们如何呈现原子。通过把越来越大的原子中越来越多的电子放进合适的能级中，我们构造电子并构建了周期表。原子的许多属性，包括容易获得或失去电子形成离子以及形成的化学键的数量在这个构建程序中会容易被理解，这些形成了周期表。

法则1——泡利不相容原则（Pauli Exclusion Principle）

法则1为泡利不相容原则。这个原则是说原子（或分子）中没有两个电子的四个量子数完全相同。四个量子数为n、l、m和s。在氢原子中我们只讨论了前三个，但是接下来s就很重要了。s只能有两个值，$+\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$。因此，量子数n、l、m定义的某个轨域里面最多只有两个电子。其中一个的$s=+\frac{1}{2}$，另一个的$s=-\frac{1}{2}$。对于2p轨域来说，n＝2，l＝1，m＝1，0，-1，$s=+\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$。轨域为p_x、p_y和p_z（见图10.7）。每一个轨域里面可以有两个电子，其中一个的$s=+\frac{1}{2}$，另一个$s=-\frac{1}{2}$。因此，一共有六个2p电子，也就是三个轨域中每个里面有两个。七个4f轨域的量子数为n＝4，l＝3，m＝3、2、1、0、-1、-2、-3，$s=+\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$。所以一共有14个f电子，七个轨域每个里面各有两个。

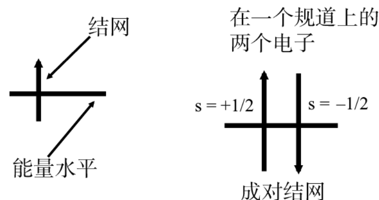


图11.2 左边：轨域里的箭头代表电子。右边：两个电子同在一个轨域中。s量子数必须是＋1/2或-1/2，二者分别用上箭头和下箭头表示，以遵循泡利不相容原则。自旋都是成对的。

当两个电子在一个轨域里时，它们的自旋是成对的。轨域（能级）中的电子用箭头表示（见图11.2）。自旋量子数s＝＋$\frac{1}{2}$由一个朝上的箭头表示。自旋量子数s＝-$\frac{1}{2}$用朝下的箭头表示。在任何一个轨域里至多有一个朝上的箭头和一个朝下的箭头。

法则2——最低能量优先但不能违背泡利原则

法则2是按照能量增加的顺序充满电子。电子首先被放在尽可能低的能级上，但是不能违反泡利原则。对于氦原子（He）来说，两个电子都可以在1s能级上，一个向上自旋（s＝＋1/2）一个向下自旋（s＝-1/2）。三个量子数是一样的，但s不同，所以泡利原则没有被违反。Li是下一个有三个电子的最大原子。第三个电子不能进入1s级，因为它的四个量子数n、l、m和s会与其中的另外两个电子中的一个完全一样。所以，第三个电子必须进入更高的能级，即2s轨域。2s是第三个电子可选的最低级。因此，法则2决定它的走向。

法则3——洪德法则：在不违背法则1和2的情况下，即可能不要成对自旋

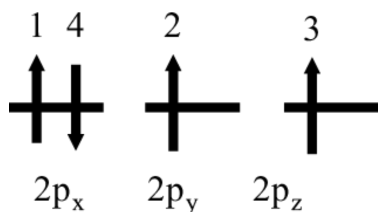


图11.3 洪德法则图例。在填充2p轨域时，电子1位于$2p_x$，电子2位于$2p_y$，电子3位于$2p_z$。它们都朝上自旋。电子4与另一个电子结对，向下自旋，以避免违反泡利原则。

法则3被称为洪德法则（Hund’s　Rule）。洪德的法则表明当填充在具有相同能量的轨域中时，如果可能，电子不是成对的。图11.3以2p轨域为例展示了洪德法则。图中标为1的第一个电子被放在$2p_X$轨域。这只是随便选的一个，所有三个2p轨域的能量都一样。根据洪德法则，第二个电子会进入另外两个有相同能量的2p轨域中的一个以成对自旋。这里我们把它放在了$2p_Y$轨域里。为了遵循洪德法则以及法则1和法则2，第三个电子必须进入$2p_Z$轨域。最后，第四个电子与前三个中的一个结对。如前所示，它在$2p_X$里。为了遵循法则1，即泡利原则，它必须向下自旋。

洪德法则的存在是为了使电子组态的能量尽可能低。一般把两个电子放在不同的2p轨域时，它们之间的距离大于它们被放在同一轨域里的间距。能量由此被降低是因为使电子相隔很远减少了电子对之间的互斥。洪德法则其实说的是，有可能的话，把电子放在不同的轨域。虽然避免电子结对从而降低能量很重要，但能量降低的量并不是那么大。因此，与其把电子4放在下一个能量更高的轨域3s上，还不如把它放在$2p_X$上。

元素周期表

我们已经定下了在图11.1所示的能级中放置电子的法则。现在我们要利用这些法则来理解原子的众多属性，并理解元素周期表。另外，在后面几章讨论到分子时，这些法则非常重要。首先我们还是需要介绍一下元素周期表。

周期表上，每一个格子里是一种元素。格子上标有元素符号以及原子数。原子数是原子核中带正电的质子的数量。中性电子（不是带正电或带负电的离子）的原子也就是其带负电的电子数。下面我们会详细地解释一下周期表。左上角是氢原子，符号为H，原子数为1。右上角是氦，符号为He，原子数为2。在氢下面的是锂，符号Li，原子数为3。许多符号都是名字的缩写。但也并不总是这样。例如，铅是第82个元素，其原子符号为Pb，源于铅的拉丁词，plumbum。因为不是任何时候我们

都能通过符号知道元素的名字，所以表11.1给出了元素的名字、符号以及原子数。表内元素的名字是按照字母顺序排列的。如果你知道符号但不知道名字，那就沿着符号栏向下找，直到找到你想要的为止。

周期表（图11.4）是按金属（白色）、半金属（半导体，黑灰）和非金属（浅灰）编的。半金属带介于金属和非金属之间（大部分元素都是），位于表的右上部。最下面的两条元素被分别称为镧系（Lanthanide series）和锕系（Actinide series）。镧系元素以La，镧（lanthanum)开头，锕系以Ac，锕（actinium）开头。这两条就在表所示的空隙处。这两条原子系含有f轨域，它们被放在了下面，这样表就不会太宽。

在回顾这些元素的属性之前，我们先快速浏览一下周期表的前两排，感受一下它的布局，理解一下什么是“闭壳”电子组态。然后我们再回来利用这个表理解元素的属性。

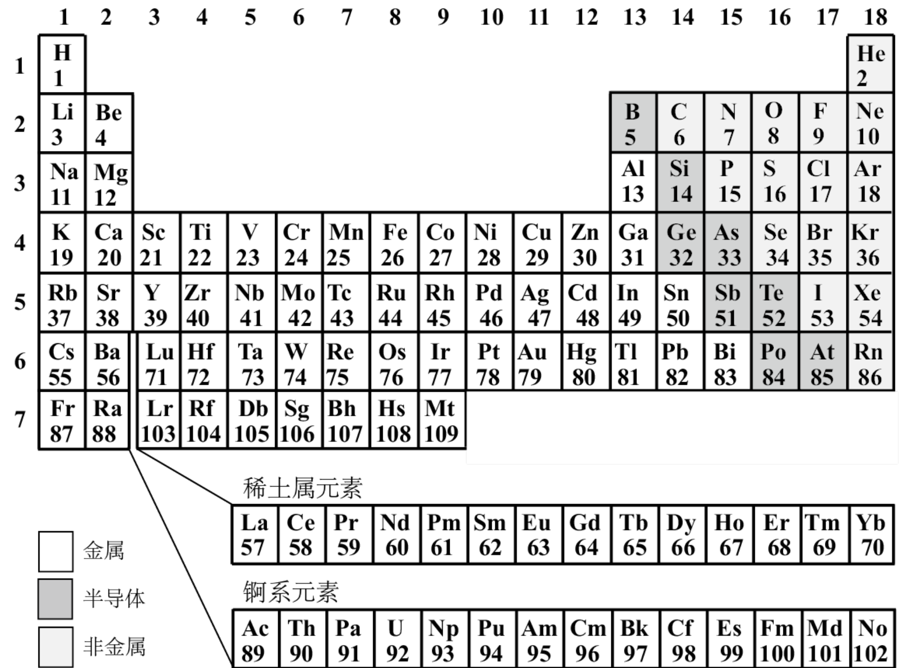


图11.4 元素周期表

周期表的布局

参照能级图（见图11.1）和在能级中放置电子的三个法则来看，氢

原子（符号为H，原子数为1）有一个电子，这个电子在1s轨域，遵从了最低能量级优先，没有违反泡利原则。H在周期表的左上角。它是第一排的第一个元素。下一个元素是氦（符号为He，原子数为2）。它有两个电子，都在1s轨域中，自旋方向相反（如图11.2所示的朝上的箭头和朝下的箭头）。这种组态遵循了泡利原则以及最低能量优先原则，但它违背了洪德原则，这是因为第二个氦电子放在2s能级中要花太多能量（见图11.1）。He在周期表的右上角，H和He都有电子在n＝1级。这些行也被称为壳层。氦完成了第一壳层。因为当n＝1时，氦是最大的元素，所以我们说He有壁壳层组态。

下一个元素是锂（符号为Li，原子数为3）。锂有三个电子，依照最低能量优先法则，前两个电子进入了1s能级。第三个电子不能再进入1s轨域，否则就违反了泡利原则。所以第三个原子进了2s轨域。在元素周期表中，Li在H的下方。H是n＝1壳层只有一个电子的第一个元素。Li是第二行，即n＝2壳层的第一个元素。下一个元素是铍（符号为Be，原子数为4）。第四个电子也进入了2s轨域。这是能量最低时的状态，并且这也没有违反泡利原则。下一个元素是硼（符号为B，原子数为5），它有五个电子。第五个电子不能再进入2s轨域，否则就违反了泡利原则，泡利原则指出至多能有两个电子进入同一轨域，且这两个电子的自旋必须相反（自旋量子数$s=+\frac{1}{2}$，$-\frac{1}{2}$）。所以，第五个电子进入了2p轨域。至于是哪个2p轨域，并不重要。接着图11.3来，我们把它放到2px轨域。在Be和B之间有一个小间隙。在讨论下面的第四排时我们就会知道其中的原因了。下一个元素是碳（符号为C，原子数为6），它有六个电子。现在洪德法则起作用了，按照图11.3的布局，我们把第六个电子放在2py轨域。氮（符号为N，原子数为7）是下一个元素。依照洪德法则，N的第七个电子进入2pz轨域，这样p轨域里就没有成对的电子。氧（符号为O，原子数为8）有八个电子。第八个电子必须与另一个电子成对，因为前七个电子有两个电子在1s轨域，两个在2s轨域，三个2p轨域里各有一个。要避免自旋成对，我们需要把第八个电子放进3s轨域，这个轨域的能量更高。所以如图11.3所示，第八个电子进入2px轨域。氟（符号为F，原子数为9）的第九个电子进入了2py轨域。最后，有10个电子的氖（符号为Ne，原子数为10）填完了n＝2排或壳层。它的第10个电子进入了2pz轨域。

表11.1 元素列表——按元素字母顺序排列

元素	特征	原子数
Actinium	Ac	89
Aluminum	Al	13
Americium	Am	95
Antimony	Sb	51
Argon	Ar	18
Arsenic	As	33
Astatine	At	85
Barium	Ba	56
Berkelium	Bk	97
Beryllium	Be	4
Bismuth	Bi	83
Bohrium	Bh	107
Boron	B	5
Bromine	Br	35
Cadmium	Cd	48
Calcium	Ca	20
Californium	Cf	98
Carbon	C	6
Cerium	Ce	58
Cesium	Cs	55
Chlorine	Cl	17
Chromium	Cr	24
Cobalt	Co	27
Copper	Cu	29
Curium	Cm	96
Dubnium	Db	105
Dysprosium	Dy	66
Einsteinium	Es	99
Erbium	Er	68
Euorpium	Eu	63
Fermium	Fm	100
Fluorine	F	9
Francium	Fr	87
Gadolinium	Gd	64
Gallium	Ga	31
Germanium	Ge	32
Gold	Au	79
Hafnium	Hf	72
Hassium	Hs	108
Helium	He	2
Holmium	Ho	67
Htdrogen	H	1
Indium	In	49
Iodine	I	53
Iridium	Ir	77
Iron	Fe	26
Krypton	Kr	36
Lanthanum	La	57
Lawrencium	Lr	103
Lead	Pb	82
Lithium	Li	5
Lutetium	Lu	71
Magnesium	Mg	12
Manganese	Mn	25
Mendelevium	Md	101
Mercury	Hg	80
Meitnerium	Mt	109
Molybdenum	Mo	42
Neodymium	Nd	60
Neon	Ne	10
Neptunium	Np	93
Nickel	Ni	28
Niobium	Nb	41
Nitrogen	N	7
Nobelium	No	102
Osmium	Os	76
Oxygen	O	8
Palladium	Pd	46
Phosphorus	P	15
Platinum	Pt	78
Plutonium	Pu	94
Polonium	Po	84
Potassium	K	19
Praseodymium	Pr	59
Promethium	Pm	61
Protactinium	Pa	91
Radium	Ra	88
Radon	Rn	86
Rhenium	Re	75
Rhodium	Rh	45
Rubidium	Rb	37
Ruthenium	Ru	44
Rutherfordium	Rf	104
Samarium	Sm	62
Scandium	Sc	21
Seaborgium	Sg	106
Selenium	Se	34
Silicon	Si	14
Silver	Ag	47
Sodium	Na	11
Strontium	Sr	38
Sulfur	S	16
Tantalum	Ta	73
Technetium	Tc	43
Tellurium	Te	52
Terbium	Tb	65
Thallium	Tl	81
Thorium	Th	90
Thulium	Tm	69
Tin	Sn	50
Titanium	Ti	22
Tungsten	W	74
Uranium	U	92
Vanadium	V	23
Xenon	Xe	54
Ytterbium	Yb	70
Yttrium	Y	39
Zinc	Zn	30
Zirconium	Zr	40

闭壳层组态

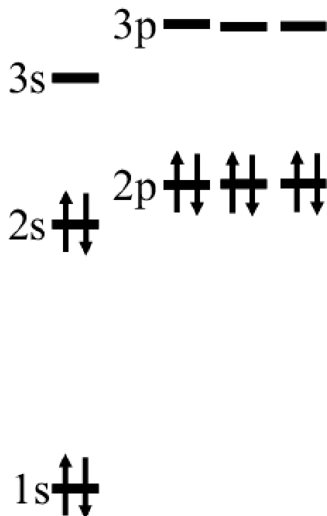


图11.5 氖（符号为Ne，原子数为10）的电子组态。第二壳层填满了。

图11.5显示的是氖的电子组态。在不违反泡利原则的情况下，没有额外的电子可以放进第二壳层（n＝2）。马上我们就会说到周期表右边最后一列元素，He、Ne、Kr等都很特殊。这些元素被称为稀有气体。它们都有闭壳层，即下一个比它们多一个电子的元素进入比量子数n大一个单位的轨域，这个轨域的能级更高。

原子都想形成闭壳层组态

现在我们就可以利用图11.1的能级图以及在能级中放电子的三个原则去理解周期表的结构以及原子元素的属性了。接下来的几章我们会更细致地探讨是什么把原子聚在一起形成分子的。从一个很简单的法则中我们就可以得出结论：原子将得到或失去一个电子达到最接近的闭壳层组态。闭壳层电子组态是指构成周期表周边一列的稀有气体的组态。闭壳层组态特别稳定。稀有气体也称惰性气体，它们具有闭壳层组态，本质上具有化学惰性。原子数较小的稀有气体，如氦、氖、氩，并不形成化合物。原子数较高的稀有气体在特殊情况下会被迫形成化合物。稀有气体以外的原子发生改变都是为实现稳定的闭壳层电子组态。

原子改变电子数以实现闭壳层组态的方式有两种。方法一，成为带正电的离子（cation）或带负电的离子（anion）。原子放弃一两个电子

成为带正电的离子，或者再吸收额外的电子成为带负电的离子。方法二，与其他的一个或多个电子分享电子，就好像每个电子都有自己所需要的电子一样。所以，电子数不足以形成下一个闭壳层组态的吸收适量的电子，参与共享的其他原子也是如此。当原子共享电子达到下一个最近的闭壳层组态时，这种共享把这些原子聚在了一起。共享使结合起来的原子的能量低于单个开放壳层原子的能量，是降低能量把这些原子聚在了一起。这种化学键被称为共价键（covalent bond）。共价键构成了化学的很大一部分。在第十二章，我们将以最简单的氢分子为例来介绍共价键的更多性质，后面几章还会涉及更复杂的分子。

原子的属性

我们从氢原子开始，依照元素周期表来讨论原子的属性。氢原子依旧很特殊，因为它只有一个原子而且是周期表的第一个元素。在周期表的第一行，氦有两个电子在1s轨域，形成了闭壳层。氢可以通过与另外一个原子共享的方式拾得一个电子达到氦的闭壳层组态。举例来说，一个H原子可以与另一个H原子共享电子形成氢分子。氢分子的符号为H_2。下标告诉我们分子里面有多少个某种类型的原子。因为是共享，每个H原子都感觉自己有了两个电子，达到了氦的闭壳层组态。后面我们知道氢也可以构成其他分子，但是因为它只需要一个电子就能达到闭壳层组态，它只需要一个化学键。氦是闭壳层，它不需要任何化学键。没有分子里面含有氦原子。第十二章会具体解释为什么这样氦就填完了第一壳层。

下一个原子是锂（Li），在元素周期表中，它在H正下方。锂可以放弃一个电子形成氦一样的闭壳层组态。因此，锂形成了+1离子，Li^+。锂可以是一块实实在在的重金属。金属可以导电，也就是说电子可以很容易地从一个原子移到另一个原子上。第十九章会讨论金属的性质和导电性。金属的属性是作为单个原子它们很容易放弃一个或多个电子。Li流失的电子也得有个归宿。它会流到另一个需要一个电子形成负离子的原子那里。为了形成Li^+，Li需要一个伙伴（见下文关于周期表另一边元素的讨论）。下一个元素是铍。铍要放弃两个电子，铍也可以是实实在在的金属。下一个元素是硼。硼要丢掉三个电子才能回到He的闭壳层组态。所以它形成了+3离子，硼也可以是金属。

接下来就不一样了。下一个元素是碳。碳需要放弃四个电子才能回到He的组态，但是它也可以获得四个电子，从而进入下一个闭壳层组态，也就是氖的组态。如图11.5所示，Ne有一个闭壳层组态，第二壳层被填满了。它在1s轨域有两个电子，在n＝2壳层有两个电子填满了2s轨域，六个电子填满了2p轨域。C没有失去这么多电子以求回到He的组态，而是以Ne的组态为目标，通过形成四个共价键获得四个电子。例如，甲烷（天然气）的分子CH_4。每个H都与中间的C成键。碳共享了四个电子，四个氢各一个，所以C通过与四个H共享四个电子形成了闭壳层组态。每个H与C共享一个电子，因此每个H都会一个电子以形成He闭壳组态。这一点非常重要。通过共价键（电子共享），每个原子都有一个闭壳组态。另一个非常重要的事实是由于C需要共享四个电子形成N组态，它总是形成四个共价键，这就是有机化学和生命化学的基础。后面几个章节会广泛地讨论碳的成键和碳化学。

下一个元素是氮。N需要获得三个电子以达到Ne组态，所以它形成了三个共价键。举例来说，它与H结合形成NH_3，氨。氧需要两个电子达到Ne的闭壳层组态，所以它形成两个键，如H_2O（水）。通过这些简单的考虑我们可以理解化合物的序列，CH_4，NH_3， 以及H_2O。C、N和O的成键会在后面几章讨论到，以使我们了解包含这些原子的分子，但是它们总是形成4个、3个以及2个键。

下一个原子是氟。氟离Ne的闭壳层只差一个电子的距离。它与电子的关联非常强烈，总是通过一个电子形成负离子F^-。电子得有个来处，F形成的是人们一般说的盐。例如，LiF是一种白色的结晶固体。晶体中的Li想要放弃一个电子形成He组态，它就要把自己的电子给了F。结果就形成了由Li^+离子和F^-离子组成的LiF晶体。Li^+离子具有He的闭壳层组态，F^-离子有Ne的闭壳层组态。LiF晶体跟所有的盐一样易溶于水。晶体是被静电作用聚在一起的。它们在晶体中的安排方式使得正、负离子之间的吸引作用克服了同极正离子间以及同极负离子间的互斥作用。水可以包绕正、负离子，使系统的能量低于其以LiF晶体存在于水中的能量。这就被称作溶解。水可以溶解离子，因此像LiF这样的离子形成的晶体是溶于水的。溶解在第十五章会讲到。

F与周期表左边的想要放弃电子达到闭壳层组态的原子一起形成盐。在LiF中，F获得一个电子，Li失去一个电子。有些情况下F也会以形成共价键的形式获得Ne组态。如前所述，它可以与硫（S）结合形成化

合物SF_2。

周期表上紧接着F的是Ne。它具有闭壳层组态（见图11.5）。Ne既不想失去电子，也不想得到电子。Ne结束了周期表的第二排。Ne之后是钠。钠相比Ne组态超出了一个电子（3s）。跟它上面的Li一样，Na很愿意放弃一个电子形成阳离子，Na^+。它这么做是为了获得Ne组态。固体的钠是种金属，可以导电（电子），因为它在3s上的电子束缚得不是那么紧。跟LiF一样，NaF也是种盐，易溶水。下一个是镁。Mg会放弃两个电子以获得Ne的闭壳层组态，形成Mg^{2+}。因为镁能够很轻易地放弃两个电子，所以它是种能导电的金属。它会形成某种盐，如MgF^2。这意味着每个镁的+2离子有两个氟的负离子。MgF^2也易溶于水。在Mg之后是铝。固体的Al是种金属。Al会形成阳离子Al^{3+}。

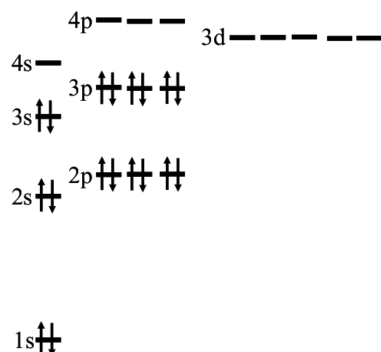


图11.6 氩（Ar，18）的电子组态。第三排被填满。

跟第二排的碳一样，硅的情况与其他元素也不一样。Si会形成四个共价键共享四个电子，从而达到氩的闭层组态（参见周期表）。比如，它会形成SiH_4。磷会形成三个共价键达到Ar组体，如PH_3，S会形成两个共价键达到Ar的闭壳层组态。它会形成化合物H_2S，即硫化氢，一种很冲、有毒的气体，闻起来像臭鸡蛋。前面提到过，S也可以跟F形成共价键，构成SF_2。S之后是氯。F只需要一个电子就可以形成Ne闭壳层组态，Cl只需要一个电子就能达到Ar闭壳层组题，所以它倾向于获得一个电子形成Cl^-。所有位于稀有气体边上一栏的元素，也就是周期表上右边起第二列的原子都是形成-1离子。这些元素（F、Cl、Br、I、At）被称为卤素。也就提到了我们常用的食盐，NaCl，氯化钠，这种结晶固体由Na^+和Cl^-组成。跟LiF一样，NaCl也溶于水，这是因为里面的正、负离子可以被H_2O分子溶解。这跟CH_4相反，CH_4不溶于水。碳和氢通过相互共享电子，形成共价键形成闭壳层。如果甲烷分解了，那些原子就不

再有闭壳层了。这跟可以分解成Na^+和Cl^-的NaCl不同。阳离子和阴离子都有闭壳层。油、汽油和甲烷等只由碳和氢组成的分子被称为碳氢化合物。它们不溶于水。第十四、第十五、第十六章会谈到碳氢化合物。Cl之后是Ar。如图11.6所示，氩有一个闭壳层。它有18个电子，2个在1s轨域，2个在2s轨域，6个分布在三个2p轨域。Ar是种惰性气体，它并不形成化合物。

顺着列往下原子越来越大

周期表上顺着列往下走，原子越来越大。因此，Li比H要大，Na比Li要大。这可以从两方面考虑。首先，额外的电子进入有更大主量子数n的轨域。H有1s电子，Li有2s电子，Na有3s电子。回顾一下图10.2到图10.6关于氢原子的图，你会发现3s波函数比2s波函数大得多，2s波函数又比1s波函数大得多。不过当我们顺着列往下看时，正核电荷也增加了。核电荷等于原子数，原子数在周期表和元素表里都有显示。增加的正核电荷把带负电的电子拉得更近。虽然顺着列往下吸引力增加，但它并不足以改变原子被放进原子数n更大的轨域的事实。随着n的增大，尺寸的增加幅度远超过核与原子间吸引力的增加，因此顺着列往下走原子会越来越大。

从一行的左边到右边，原子越来越小

沿着一排原子从左往右看去，原子越来越小。所以Be比Li小，B比Be小，C比Be小。之所以会减小是因为所有的原子都有同样的主量子数n，但是核电荷是递增的。这里也存在两种互相抵消的力量。增加的正核电荷把电子拉到离原子核更近的位置。与此同时，电子也越来越多。带负电的电子会形成互斥。为了减少电子间的排斥，电子云（可能性振幅波）变得更大。正电荷位于中心，把所有的电子拉近。但是带负电的电子云却绕着原子核铺开。按照经典力学的说法，在既定时刻，只要电子被吸引向中心的原子核，位于原子一边的电子并不能感觉到在原子另一边的电子（即二者不会互斥）。所以是吸引力占了上风，当你沿着周期表的一排从左往右扫过时，会发现原子变得越来越小。

第一过渡系

现在我们已经看到了第四排。Ar之后，第四排的第一个元素是钾，K。K比Ar组态还多出一个电子。显然钾会形成K^+离子，这样它就可以达到Ar的闭壳层组态。固体的K是一种金属，能导电。盐KCl是海盐的一小部分成分之一，最主要的还是NaCl。KCl溶于水形成K^+和Cl^-。K旁边的是钙（Ca）。Ca比Ar组态多出了两个4s电子。钙是种金属，有Ca^{2+}离子，它会放弃两个4s电子以达到Ar的闭壳层组态。它会形成$CaCl_2$等盐，这些盐易溶于水，分解成+2离子和两个氯离子。

现在情况又大不一样了。多电子的原子能级图（图11.1）显示3d轨域的能量大于4s轨域的能量，但是低于4p轨域的能量。在本章我们已经说过，4s轨域和4p轨域之间插入的3d轨域形成了周期表上的第一过渡系。一共有五个3d轨域。泡利原则指出一个轨域里至多可以有两个电子。那么，这个五个3d轨域就一共可以有10个电子，于是就有从钪到锌（间周期表）的10个过渡金属。在Ca之后有10个元素填满了3d轨域。所有这些元素都是金属。许多是日常生活中常见的金属，如铁（Fe）、铜（Cu）、镍（Ni）、锌（Zn）和铬（Cr）。它们都很容易形成离子。一排中头两个元素，如K和Ca或Na和Mg总是形成有某种符合的离子，如第一列是+1（Na^+和K^+），第二列是+2（Mg^{2+}和Ca^{2+}）。不过过渡金属可以形成多种多样的阳离子。它们有各种氧化状态。金属失去电子时，我们就说它被氧化了。氧化状态就是它失去的电子数。

以铁为例。它可以形成+2和+3的氧化状态，即形成Fe^{2+}和Fe^{3+}。Fe^{2+}很容易理解。Fe可以像钙一样失去两个4s电子形成+2的氧化状态。此外，Fe有六个3d电子。洪德法则指出如果可能的话电子不会成对。五个电子可以分别进入3d的五个轨域。这种半填满的组态也非常稳定。相对这种半填满的3d轨域状态而言，铁多了一个电子，因此，它很容易在失去两个4s电子之后再失去一个3d电子形成氧化态+3。所以Fe可以形成$FeCl_2$和$FeCl_3$这样的盐。

除了形成第一过渡系（第一组过渡金属）外，3d电子也跟其他重要的分子现象有关。我们说过氧可以形成两个共价键。如水（H_2O）。硫是在氧正下方的元素，跟H_2O一样，它可以形成H_2S。不过它也可以通过利用3d轨域形成SF_6，3d轨域的能量与3p轨域接近。因为d轨域中的第一组轨域即3d轨域的能量比参与周期表第二行元素成键的2s轨域和2p

轨域高很多，没有与氧对等的元素。

第一个过渡金属系填满3d轨域后完结，在此之后的元素是镓（Ga）。Ga是种金属，跟铝一样，它会形成＋3离子。把3d轨域完全填满的组态非常稳定，因此Ga只会形成＋3离子。这种3d轨域被填满后显示出来的稳定性在锌元素当中也可以看到。Zn只失去两个4s电子，形成＋2离子。Ga之后是锗（Ge）、砷（As）和硒（Se），它们会分别形成四个、三个和两个共价键，以达到氪（Kr）的闭壳层组态。和位于Ge、As和Se正上方的元素一样，其余的键可以通过4d电子的参与形成，4d轨域的能量跟4p轨域很接近。下一个元素是溴，它是一种卤素，形成-1离子以达到Kr的闭壳层组态。这一排的最后一个元素是具有闭壳层的氪。

更大的原子、镧系和锕系

周期表第五行的元素具有跟前四行一样的趋势。第五行有第二个过渡金属系。第六行和第七行跟第四行、第五行基本一样，只是这两行有镧系（第一个内过渡系）和锕系（第二个内过渡系）。这些过渡系填满了4f轨域和5f轨域（见图11.1）。因为主量子数n更小，所以4f（镧）和5f（锕）轨域（n＝4和5）在空间上小于被第六行和第七行元素填满的6s轨域、6p轨域、7s轨域和7p轨域（n＝6和7）。最外层电子（最大主量子数）决定了原子的化学属性，即形成多少个共价键，形成什么样的离子。因此，4f轨域和5f轨域不会显著地影响化学属性。镧系元素以镧（La）开头。4f能级在能量上接近5d（见图11.1）。La在钡（Ba）之后，Ba在6s轨域有两个电子。La还多一个电子，位于5d轨域。La之后4f轨域就被填满了。镥（Lu，71）开启了第三个过渡金属系，它在6s轨域有两个电子，在4f轨域有14个电子，5d轨域有一个电子。所有的镧系元素都具有跟La和Lu相似的化学属性。锕系元素以锕（Ac）开始。在14个电子填满了5f轨域以后，Lr（铹，人造元素，103）开启了第五个过渡金属系。所有的锕系元素都具有跟Ac和Lr相似的化学属性。

大部分元素都是金属

周期表上有色标（见图11.4的各种阴影），上面的元素被分成了金

属、半金属（半导体）和非金属（绝缘体）（第十九章会用量子理论详细解释为什么物质被分为金属、半金属或绝缘体）。周期表显示的大部分元素都是金属，其中的原因不难看出。左边两列是金属，这是因为这两列上的元素比前面稀有气体的闭壳层组态多出一到两个电子。它们很容易放弃这些多余的电子回到闭壳层组态。因此，在固体状态下移动电子很简单，固体就成了导电体。过渡系中加入d电子并不会消除原子放弃其最外层（最高的n）s电子的能力。d电子的加入只是增加了元素在合适的情况下可以放弃的电子数。加入f电子也不会改变什么。因此，除了左边两列元素之外，所有的过渡系元素也是金属，通常它们被称作过渡系金属。内过渡系（加入了f电子）也是金属。铝等可以放弃三个电子回到原先的闭壳层组态的元素也是金属。金属占了元素的大部分。非金属是周期表右上角三角形区域的元素。有些倾向于共享电子，形成共价键。它们不想放弃电子。卤族元素想要得到电子或形成共价键。一般稀有气体既不想得到电子，也不想失去电子。所有这些都是非金属。处于固体状态时，这些原子不想放弃电子，而放弃电子又是导电的必要属性，因此它们是绝缘体。靠近元素周期表右边的对角区的一小撮元素是半金属或者半导体。它们介于真正的金属和非金属之间。有些情况下它们会导电。硅是最为人知的半导体，也是半导体中最具技术价值的。硅被应用于计算机和其他数字设备的微电子当中。第十九章会利用分子轨域理论讨论金属、绝缘体和半导体之间的差别，分子轨域理论会在第十二章引入，并在后续章节详细讲解。

本章中，我们利用多电子能级图（见图11.1）和填满电子轨域的法则（泡利原则、最低能量优先法则、洪德法则）讨论了元素周期表。很简单的一些分析可以帮助我们理解原子的属性以及分子中的一些化学键的形成。但是我们并没有用量子理论来讨论形成化学键的原因以及分子形状等源于量子原因的属性。在第十二章中，我们将从最简单的分子H_2开始，利用量子理论解释分子。

第十二章
氢分子和共价键

量子力学最大的胜利之一就是解释了共价键。两种类型的作用把原子聚在了一起，一个是共价键，另一个是离子成键。离子键出现在氯化钠（NaCl）晶体中。根据第十一章以及关于周期表的讨论，我们知道这种晶体由Na^+和氯离子Cl^-组成。晶体中的粒子因静电作用被聚在一起。不同极的电荷相互吸引。这其中的情况也有些复杂，因为同极相斥，不过我们还是可以看出正、负极电子之间的吸引力克服了同极电子之间的排斥力。这种静电用经典力学完全可以解释，不过要详细解释细节，还是需要量子理论。

经典力学可以解释离子组成的固体是因为静电作用而聚在一起，但它无法解释共价键。在第十一章中我们看到氢原子倾向于与另一个原子形成共价键，共享电子。这种共享使H原子达到了氦的闭壳层组态。但什么是共价键？为什么H原子要共享电子形成H_2分子，而氦原子不会共享电子形成He_2分子？我们先从最简单的分子H_2开始来研究共价键的性质，然后再在接下来的几章中扩展开来讨论更为复杂的分子的共价键。到本章末，有H_2而没有He_2的原因就很清楚了。

离得很远的两个氢原子

有两个氢原子a和b隔得很远，不会相互作用。当它们被很远的距离隔开时，氢原子a上的电子只能感觉到这个原子上的质子对它的库伦引力。氢原子上的电子b则只与氢原子b上的质子相互作用。我们知道如何描述这些分开的氢原子。假设两个原子都处于最低能态，1s状态。电子可以描述成1s波函数，也就是原子轨域。它描述了在特定空间区域中找到电子的可能性振幅。将波函数平方就能得出找到电子的可能性。在第十章中我们详细讨论了氢原子的1s状态（见图10.2至图10.4）。

两个被聚拢的氢原子

现在我们来考虑一下把两个氢原子拉得越来越近的情况。它们离得越来越近但又不至于开始感觉到彼此。下面我们会对这个距离进行量化。氢原子a上的电子开始与氢原子b上的质子相吸引，并且与氢原子b上的电子相斥。此外，同极相斥，氢原子a和b上带正电荷的质子之间也会相互排斥。

这个问题可以用薛定谔方程求解。不能刚好解开但可以得到很正确的解。薛定谔方程的解法告诉你什么？它告诉你系统的能量以及波函数。当我们解决盒子里的粒子问题时，我们假设有一个一维的盒子，盒壁是无限的，我们得到的是在这个盒子里的唯一一个粒子的波函数。当我们用薛定谔方程来解氢原子或其他原子的问题时，我们得到的是能级以及原子波函数，即原子轨域。解决分子的问题时得到的是分子能级量化的能量和分子的波函数。分子波函数通常被称作分子轨域。所以，对于原子而言，我们得到的是描述电子在原子核周围分布的可能性的原子轨域。这是一种可能性振幅波。分子轨域描述的是分子中的原子相对组成分子的各种原子核的可能性分布。对于氢分子来说，它有两个电子、两个原子核、两个质子。

玻恩-奥本海默近似

在理解氢原子怎么聚集起来形成氢分子时，玻恩-奥本海默近似（Born-Oppenheimer Approximation）很有用。我们在第五章说过，1954年，玻恩因为玻恩波函数可能性诠释而获得诺贝尔奖。奥本海默对物理学的发展做出了重大贡献。可能他最为人知晓的就是他在第二次世界大战期间主导了曼哈顿计划，开发测试了第一颗原子弹。玻恩-奥本海默近似的原理是把两个氢原子核（两个质子）相隔固定距离。先从一个你觉得远到氢原子不能感知到彼此的距离开始。我们用量子力学计算了能量。如果原子隔得很远，那么能量将是氢原子1s状态的两倍，因为你有两个氢原子。接着把距离拉近一点再计算；再拉近一点，再计算。一直到原子核之间的距离小到原子可以感觉到彼此为止。如果要形成化学键，也就是说如果两个氢原子要结合成一个氢分子，那么能量就会下降。要形成化学键，分子的能量必须低于组成它原子距离很远时的能量

总和。

图12.1显示的是两个氢原子被拉得越来越近时能量的变化。如前所述，当两个H原子隔得很远时，它们不会产生相互作用。它们只是一个氢原子，且每个都处于1s原子轨域的能量。我们把这个作为能量的零点。在第十章中我们说过氢原子本身的能量为负。能量把电子束缚在质子（原子核）周围。这里我们感兴趣的是两个H原子相互作用时能量的变化。我们想知道能量与化学键之间的关系，因此能量的零点是没有化学键的点。图12.1中能量的零点在图中以虚线表示。这时显示的是原子被完全分开时的能量。横轴是两个H原子分开的距离r。当H原子间的距离缩小时，能量开始下降，接着降得更剧烈。在间隔距离为r_0时，能量达到最小（见图12.1）。之后，原子间的距离再缩小时，能量快速增加，也就是说原子隔得太近，它们之间产生了排斥。因为原子被拉拢时能量下降，所以两个原子之间就形成了化学键。

键长为能量最低时的距离

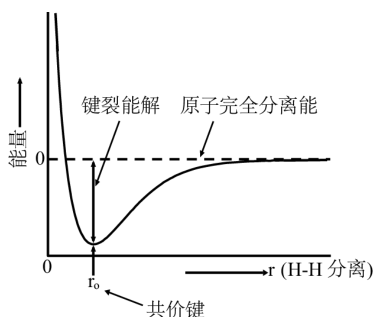


图12.1 两个氢原子被拉得越来越近时其能量的变化。当两个H原子隔得很远时，系统的能量为两个氢原子1s轨域能量的和。这个被视为能量的零点，图中用虚线标记。原子隔得越来越近时，能量逐渐降到最低。之后如果继续拉近，能量就会快速增加。

在距离r_0处能量最小，r_0是H原子之间最稳定的距离（能量最低）。这个距离被称为键长。它是一个稳定的氢分子中的两个质子之间的距离。最下面的“电势阱”与能量的零点之间的区别在于键离能量。键离能量是指拆开氢分子的化学键时需要施加的能量。氢分子的电势阱相当于地面上的一个洞，里面滑进了一个球。洞的最上面是能量的零点。球滑进洞里面以减小重力势能。引力把球往里拉。要把球从重力穴中拉

出来需要能量，因为你需要克服球受到的引力。球进得越深，拉出来需要的能量就越大。就分子来说，电势阱越深，把分子从阱里捞出来，也就是打破化学键需要的能量就越大。

图12.1没有显示r轴上的距离间隔。不过我们可以看看两个有意思的距离。氢原子在哪个距离点开始真正感觉到彼此呢？图10.3显示氢原子的1s轨域可能性振幅波在离原子核大约3Å（3×10^{-10}）时变得非常小。因此我们可以想象，当两个氢原子间的距离略小于6Å时，它们就会开始相互作用。在图12.1中，势能曲线（实线）停止触碰能量线（虚线）上的零点正是从接近6Å的点开始。因此，当原子波函数开始明显交叠时，原子可以感觉到彼此。点r_0为势能曲线上的能量最小点。它是键的长度。实验和计算得出这个距离为0.74Å。如果原子再离得远一点，或者再离得近一点，能量就升高。图12.1显示的势能曲线来自真正的量子力学计算。这是一个相对初级的计算，用纸和笔就能完成；没有必要使用计算机。这种近似的计算得到r_0＝0.80Å，稍微过了点。如果你想看包含这种简单计算在内的大量数学内容，可参见迈克尔·D.菲尔《量子力学要素》（*Elements of Quantum Mechanics*）第17章（纽约：牛津大学出版社，2001）。更加复杂的量子理论计算得出的氢分子的属性比通过实验测量得出的结果更准确。这种准确的计算可能是因为氢分子非常简单。对于大分子来说，实验仍然胜过计算。

形成成键分子轨域

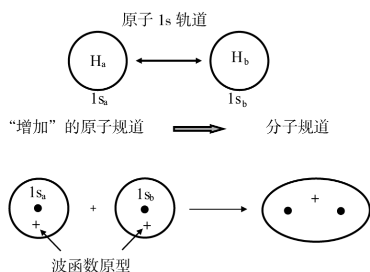


图12.2 上半部分是两个氢原子1s轨域的简图。其实它们是离域电子可能性振幅波，这里仅用圆圈表示。下半部分显示的当两个原子被聚在一起形成H_2分子时的情况。两个原子轨域结合形成了分子轨域。

图12.1显示两个氢原子之间可以形成化学键生成H_2分子，但它没有

给出原因。在第十一章时我们提到过，共价键涉及原子之间共享电子。当分子形成时，原子轨域结合起来形成分子轨域。以氢分子为例，两个氢原子为H_a和H_b。每一个原子只有一个位于1s轨域的电子。我们称为$1s_a$和$1s_b$。这两个原子轨域在图12.2上半部分用圆圈表示。这个简图画的是图10.2和图12.2显示的离域电子的可能性振幅波。图的下半部分显示的是当两个原子被聚在一起相隔键长r_0（见图12.1）时的情况。波函数有符号。在这种情况下，两个符号都为正。可能性振幅波加起来形成分子轨域。我们在第三章和第五章详细讨论过波了。在第三章，我们看到波可以结合起来产生相长或相消干扰。第五章解释了光子的干扰，玻恩把波函数诠释为一种可能性振幅波。这里两个原子轨域可能性振幅波以相长的方式结合形成分子轨域。分子轨域是一种可能性振幅波。波的绝对值的平方给出了在某个空间区域找到电子的可能性。

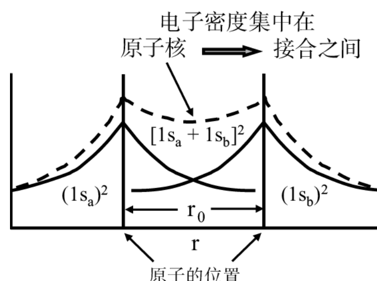


图12.3 属于H原子a和H原子b的两个1s轨域的平方（实曲线）以及原子轨域之和的平方，即分子轨域的平方。电子密度集中在两个原子之间。

图12.3是两个原子轨域$1s_a$和$1s_b$的可能性分布（波函数的平方）一维图以及原子轨域和的平方。原子轨域以H原子核为中心，原子之间的距离为键长r_0。质子（原子核）带正电，彼此之间相斥。不过分子轨域在原子核之间集中起带负电的电子密度，把原子核聚在一起。分子轨域的一个重要特征是原子不再属于某一个原子。分子轨域描述的是两个电子的非定域可能性分布。两个电子都可以在整个分子里漫游。当电子分开时，这两个电子分属于不同的原子，现在它们属于整个分子，被原子共享，不再独立。

成键和反成键分子轨域

目前还有一些没有讨论到的要点。泡利原则（见第十一章）指出任

一轨域最多可以有两个电子。这对原子轨域和分子轨域都适用。要形成氢分子，我们从两个氢原子开始看起。每个氢原子有一个1s轨域。根据泡利原则，在这两个轨域中放四个电子是可能的。两个氢原子只有两个电子，但是给每个原子1s轨域各加一个电子并不违反泡利原则。我们把两个1s轨域加在一起（相长干扰）形成分子轨域。泡利原则告诉我们，在这个分子轨域中最多可以放两个电子。一开始我们有两个原子轨域，它们一共可以放四个电子，但是现在我们有一个分子轨域，这个分子轨域只能承载两个电子，有点不对劲。形成分子时你不会失去或得到轨域或电子的空间。如果一开始有两个原子轨域，那么后面形成的就是两个分子轨域，这两个轨域可以承载四个电子。

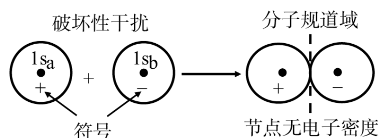


图12.4 左边是两个相加的原子1s轨域的简图。注意可能性振幅波符号相反。两个原子轨域结合起来形成了分子轨域。因为符号相反，存在的是相消干扰，跟图12.2刚好相反。

在图12.2和图12.3中，两个符号相同的1s氢原子轨域加起来形成了把分子密度集中在原子核之间的分子轨域。1s轨域是可能性振幅波，符号相反也可以相加。当相加的原子轨域符号相反时，它们形成相消干扰。图12.4显示的是符号相反的两个轨域的相加。因为两个原子轨域的符号相反，当中必定有一个正波刚好抵消负波的地方。这就是一个波节，在讨论盒子里粒子的波函数以及原子轨域时我们提到过这个概念。如图12.4所示，原子轨域之间的相消干扰以及随之出现的节点把电子密度推出了两个原子核之间。带负电的电子不再隔开带正电、相互排斥的原子核。当两个氢原子从远距离的地方逐步被拉近时，能量不升反降，这跟图12.1中的曲线刚好相反。

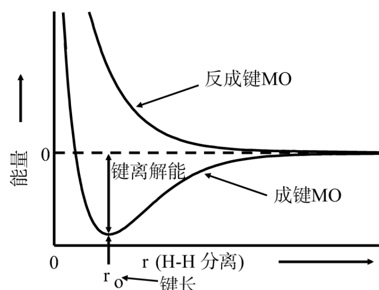


图12.5 两个氢原子的成键和反键分子轨道的

能量曲线示意图。与成键MO相反，反键MO的能量随着原子的分离而增加。

由1s原子轨域间发生相长干扰形成分子轨域（见图12.2和图12.3），使H_2化学键形成，我们称为成键分子轨域，或成键MO。原子轨域间发生相消干扰形成的分子轨域被称为反成键MO，这是因为它没有形成键，反而是在原子聚在一起时使能量增加了。

图12.5是H_2分子成键和反成键MO简图。我们已经结合图12.1讨论过，当两个氢聚在一起时，能量下降，达到最低值后又会再次上升。这就是成键MO曲线。相反，如果是反成键MO，当两个原子聚拢到能感觉到彼此时，能量增加。当原子逐渐靠得更近时，能量还是继续增加，没有减少。如果电子在反成键MO上，两个原子不会成键，这是因为系统的能量已经比原子分开时要大。

把电子放进分子轨域

我们先考虑两个原子轨域，$1s_a$和$1s_b$，分别与两个氢分子H_a和H_b相联系。这两个原子轨域形成了两个分子轨域，成键MO和反成键MO。被用于把电子填满原子轨域的规则在这里也适用。泡利原则指出至多可以有两个电子进入一个MO，而且两个电子的自旋应相反（自旋成对，一个箭头向上，一个向下）。在不违反泡利原则的情况下，电子优先进入最低能量级。洪德法则表示在不违反前面两个规则的前提下，电子不会成对。在下一章讨论更大的分子时，洪德法则可以用得上。现在我们来看一看为什么会存在H_2，却不存在He_2。

氢分子存在，但氦分子不存在

当原子间的分隔对应的是键长，即你在实际的分子中看到间隔时，成键MO的能量总是低于电子分开时的能量，而反成键MO的能量则总是高于电子分开的能量。这是量子力学得出的一个很严谨的结论。这近似于说成键MO能量下降等于反成键MO能量增加。

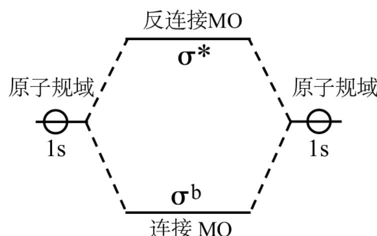


图12.6 在键长r_0处，两个原子1s轨域结合形成成键和反成键MO，r_0是成键MO能量最低时原子间的距离。成键MO的能量低于原子轨域，反成键MO的能量高于原子轨域，前者低出的能量正好等于后者高出的能量。成键MO被称作σ^b，反成键MO被称作σ^*。

图12.6可以反映原子轨域聚起来形成分子轨域的情况。我们在接下来的章节就用这个图。两个1s原子轨域分属于一个H原子，它们分别画在图的左右两边。穿过它们的线是分子轨域上的能量零点。也就是说这条线上反映的是原子在分隔得很开、感觉不到彼此时的能量。中心是成键MO和反成键MO的能级。它们被称为σ^b（b代表成键）和σ^*（*代表反成键），σ为希腊字母sigma。σ代表某种键的类型，我们称为σ键，这个我们会在第十三章讨论。把原子轨域与MO连起来的虚线是用来表示当分子结合形成分子时两个原子轨域结合形成两个MO。

图12.6显示的是两个能态形成分子时的MO能级图。电子还没有“放进去”。这个图类似于图11.1的电子能级图。我们有能级，但是现在我们需要把电子放进去看看是什么情况。两个氢原子各给了一个电子。我们知道只要电子数不违反泡利原则，即至多有两个电子被放进任一轨域且电子成对自旋，这些电子就可以进入最低能级。这个原则既适用于原子轨域也适用于MO。图12.7是包含两个电子（箭头）的MO能级图。两个电子进入最低能级σ^b并成对自旋。当原子被远远分开时，电子的能量由穿过1s原子轨域的线表示。成键MO的能量明显要低很多。这两个电子位于一个分子轨域。它们都不与某个具体的原子相联系。共价成键涉及原子之间的共享电子。

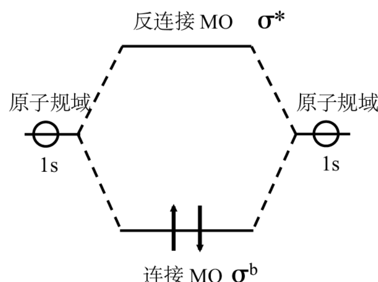


图12.7 氢分子的MO图。两个电子（箭头）分别来自两个氢原子，它们进了最低能级，成对自旋。其能量比原子分开时要低。电子对共享键就形成了。

为什么不存在He_2呢？两个分开的He原子各有一个1s轨域，每个轨域里有两个电子。这样其MO图跟图12.6显示的是一样的。但是现在我们需要在MO能级中放进去四个电子。图12.8显示的有四个电子的MO图。第一个电子进入成键MO,因为这是最低能态。第二个电子也会进入成键MO,其自旋跟前一个相反。泡利原则指出没有两个电子的量子数完全相同。两个电子在成键MO中有不同的自旋量子数，$s = +1/2$或$s = -1/2$。自旋量子数只有两个，因此第三个电子不能进入成键MO。它必须进入下一个最低能级，也就是反成键MO。第四个电子也可以进入反成键MO,其自旋数与前一个相反。这样就有两个电子位于成键MO，两个位于反成键MO。电子位于成键MO时，能量比两个原子分开时能量低；而电子位于反成键MO时，能量比原子分开时高，且增加量刚好为成键MO降低的能量。之所以会聚起分子是因为成键后原子的能量比分开时低。氦原子中并不存在会形成稳定组态的能量削减，因而也就没有键。下一章讨论稀有气体时我们会看到它们也存在这种情况。

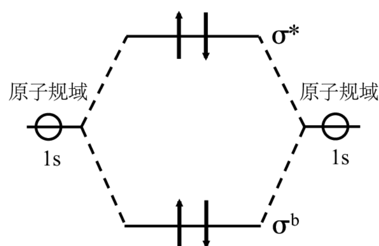


图12.8 假想的氦分子MO图。四个电子（箭头）中每两个来自同一个氦原子。有两个进入了成键MO。因为泡利原则，所以另外两个进入了反成键MO。总的来看，能量没有削减，因此也就没有键形成。

如果要看图12.7和图12.8这样的简图的预测能力，我们可以考虑四个分子或者可能的分子。这四个分子是氢分子的离子H_2^+、氢分子H_2、氦分子的离子He_2^+，以及氦分子He_2。H_2^+由两个氢原子核（质子）和一个电子组成。跟原子的阳离子Na^+一样，它带正电，因为它的电子数比质子数少一个。He_2^+是由两个氦原子核和三个电子组成的，其中每个原子核里有两个质子。因此它有四个正电荷（四个质子）和三个带负电的电子。

图12.9显示的是四个分子的MO能级图。原子能级被省略了。

H_2^+只有一个电子，因此它进入最低能级即成键MO中。这时的能量比原子分开时低，但是只是近似等于H_2分子的一半，H_2分子在成键MO中有两个电子。H_2有一个全共价键。我们说它的键级为1。He_2的键级为1/2。He_2^+有三个电子。前两个可以进入成键MO,但是由于有泡利原则，第三个电子必须进入反成键MO。两个电子在成键MO相对降低了能量，使其比原子分开时低，但是还有一个电子使能量增加。总的来说，能量还是降低了。He_2^+分子离子在自然界是存在的，它的键级为1/2。之前我们也讨论过，He_2有两个成键电子和两个反成键电子。它没有键，键级为零。He_2分子并不存在。

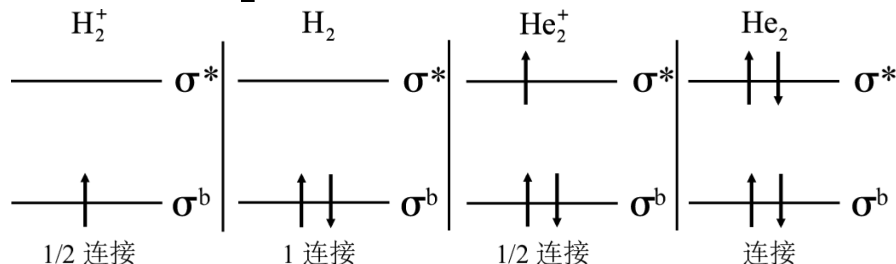


图12.9 氢分子离子H_2^+，氢分子H_2，氦分子离子He_2^+和氦分子He_2的能级图。

表12.1给出了一些关于这四个分子的量子化信息。包括成键电子数、反成键电子数、净电子数，即成键电子数与反成键电子数之差，以及键级。最后两栏最有意思。

这些都是分子实验测量得出的结果。首先看一下键长。键长单位为Å。H_2^+分子的键级为1/2，键长1.06 Å。H_2有一个全键，键级为1，键长为0.74Å。H_2的成键MO中新增的成键电子把原子绑得更紧，拉得更近了。He_2^+的键级为1/2，其键长为1.08Å，比H_2^+稍长。He并不是分子，因此它没有键长。最后一栏为键能量，单位为10^{-19}J。键的力量对比很有意思。H_2分子键级为1，其键能量比两个分子离子更强，分子离子的键级为1/2。简单的MO图可以让我们知道哪些键是存在的、这些键有多大的能量。

表12.1 氢分子离子H_2^+、氢分子H_2、氦分子离子He_2^+、氦分子He_2的属性。

	键电子	反键电子	网	键序	键长	键能
H_2^+	1	0	1	1/2	1.06	4.2
H_2	2	0	2	1	0.74	7.2
He_2^+	2	1	1	1/2	1.08	5.4
He_2	2	2	0	0	—	—
					(Å)	(10^{-19}J)

本章我们利用分子轨域的概念看了最简单的分子。这个讨论只涉及含有1s电子的原子。其他原子和分子包括的电子和轨域更多。下一章中，这里引入的观点会被用于检视包含更大原子的双原子分子，例如，氧分子O_2，氮分子N_2。这些分子是我们呼吸的空气的主要成分。

第十三章
什么把原子聚在一起：双原子分子

氢分子是双原子分子，也即由两个原子组成的分子。我们对氢原子的观察显示了原子是如何结合自己的原子轨域形成分子轨域的。我们需要把讨论扩展到分子轨域以了解原子形成的更为复杂的分子。首先，我们会考虑其N_2、O_2、F_2以及NF等双原子分子。N_2、O_2和F_2（氮、氧和氟）被称为同核双原子分子，因为两个原子是一样的。HF（氟化氢）是一种异核双原子分子，因为两个原子都不一样。观察同核双原子分子可以使我们延展到氢分子这个特例之外。明白异核双原子分子的分子轨域的性质是我们研究构成大分子物质的重要一步，从酒精到脂肪，我们生活中的大部分分子物质都是由多原子分子构成的。

氢分子是唯一一个只利用1s轨域的电子形成化学键的中性分子。一个原子在成键时利用的电子被称作价电子。在分子N_2、O_2、F_2以及NF中，2s轨域和2p轨域都参与了成键。2s和2p电子就是价电子。N、O和F位于周期表的第二排。位于周期表第三排的原子，如P、S和Cl（磷、硫和氯）都有3s及3p价电子参与成键。位于周期表第三排以及更高排的原子也可以利用d电子形成化学键。这里我们将关注第二排元素。第二排元素非常重要，由此形成的概念基本涵盖了较重的原素形成化学键时具有的性质。

西格玛（σ）和派（π）

如图12.2所示，当两个氢原子形成H_2分子时，两个氢的1s轨域结合形成成键分子轨域。把原子核连起来的线上存在一定的电子密度。σ 成键或反成键分子轨域在连接原子的线上也有电子密度。在H_2中，我们说σ成键MO被用来形成了σ键。s轨域总是形成σ键。把两个s轨域连接起来时，连接原子核的线上不可能不存在电子密度。而在p轨域就不是这样。

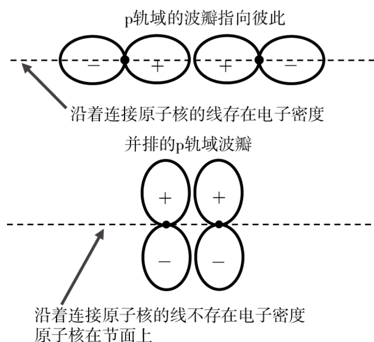


图13.1 一对逐渐靠近的p轨域。上半部分：轨域首位相连。连接原子核的线上存在电子密度。下半部分：轨域并排聚拢。连接原子核的线上不存在电子密度。

因为形状的原因，两个p轨域结合起来的方式有两种，如图13.1所示。图13.1是p轨域的简图。这些其实是可能性振幅波，是在距离原子核某个距离的地方找到原子的可能性分布。这里的简图呈现的是p轨域的大致形状。图10.7更精细一点。之前说过p轨域在两个波瓣之间存在一个节面。节面上找到电子的可能性为零。对于p_z轨域来说，节面为xy面（见图10.7）。在某个空间区域找到电子的可能性通常被称为电子密度。高密度意味着找到电子的可能性很高。

图13.1的上半部分显示的是两个首尾相连离得很近的p轨域。原子核在图中用点表示。虚线是连接原子核的线。在连接原子核的线上显然存在原子密度。图的下半部分显示的是两个并排聚在一起的p轨域。节面与页面相垂直。原子核位于节面上。连接原子核的线上不存在电子密度。p轨域的波瓣有符号。一个瓣为正，另一个为负。图13.1中为正的波瓣的上半部分和下半部分在图中都是相邻的。

西格玛分子轨域

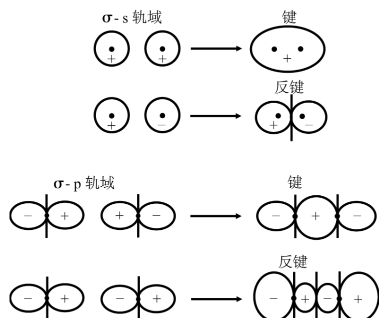


图13.2 上半部分：一对s轨域以两种方式交叠，形成了σ成键（相长干扰）和σ反成键（相消干扰）分子轨域。下半部分：一对p轨域以两种方式交叠形成σ成键（相长干扰）和σ反成键（相消干扰）分子轨域。所有情况中，穿过两个原子的线上都存在电子密度。

当这些轨域靠的足够近时，它们会形成成键和反成键分子轨域。首先我们来看看由s轨域和p轨域生成σ键和反成键MO进而形成的分子轨域。σMO在连接原子核的线上存在原子密度。如上所述，s轨域只能形成σ轨域，因为它们是球形的。p轨域也可以形成σMO。图13.2显示的是由s轨域和p轨域形成的σ成键和反成键MO。图的上半部分描述的是一对s轨域结合的两种可能形式。s轨域是波，会有＋或-符号。上半部分中，两个s轨域都为正。当它们结合时，s轨域波形成相长干扰，生成σ 成键MO。在图的第二行，s轨域一个为正、一个为负。它们结合时会产生相消干扰，形成反成键MO。成键MO把电子密度聚集在两个原子核之间，而反成键MO则把电子密度推向外围，减少了原子核之间的负电子密度。带正电的原子产生更强力的互斥效应，最终形成反成键组态。

图13.2的下半部分显示的是两个p轨域结合形成σ分子轨域。σ p成键MO是一个p轨域的正波瓣与另一个p轨域的正波瓣交叠的结果。两个正波瓣之间形成了相长干扰，使原子核之间有很高的电子密度。这里有两个节面与页面垂直。这两个节面来自两个原子p轨域。而在图的下半部分，一个p轨域的正波瓣与另一个波的负波瓣交叠。电子密度被推到了外面，两个原子之间的电子密度显著减少。除了原子轨域上的两个节面之外，还有第三个节面，因为两个原子p轨域的正负波瓣之间形成了完全的相消干扰。在这些原子p轨域形成的成键和反成键MO中，连接两个原子核的线上都存在电子密度。因此，它们是σ MO。

派分子轨域

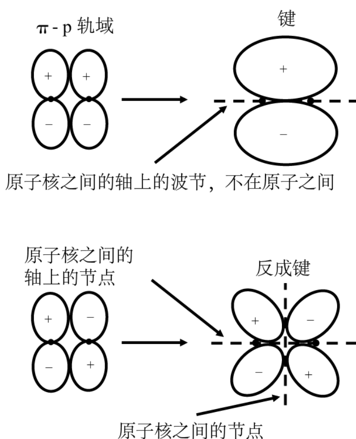


图13.3 上半部分：一对p轨域并排交叠形成π成键分子轨域（相长干扰）。原子核连线上没有电子密度。下半部分：一对p轨域并排交叠形成π反成键分子轨域（相消干扰）。注意p原子轨域波瓣的符号。反成键MO中，原子核之间有一个波节。

s轨域只能形成σMO，但是p轨域可以形成σMO和另一种分子轨域，即π（希腊字母派）MO。p原子轨域首尾相连时形成了σMO，并排时形成的则是πMO，见图13.3。图的上半部分是两个p轨域形成一个成键分子轨域。一个原子轨域的正波瓣与另一个的正波瓣交叠，两个负波瓣也交叠。在正波瓣和负波瓣的交叠处都产生了相长干扰。如图13.3所示，两个原子之间存在很高的电子密度。但是，在连接原子核的线上并没有电子密度。与页面垂直的方向有一个节面。原子核在这个节面上。除了节面外，在连接原子核的两条线上面和下面存在的电子密度减少了带正电的原子核之间的互斥。相比原子分开时的能量，这时的能量更低，因此形成了π成键MO。

图13.3 的下半部分是π反成键MO。两个p原子轨域并排聚拢，一个轨域的正波瓣与另一个的负波瓣交叠。其结果是波瓣之间产生了相消干扰，形成了π反成键MO。反成键MO中，原子核之间的电子密度很低。相比原子分开时的能量，这时的能量更高，因此这原子轨域组态情况下形成的是反成键MO。

双原子分子中的成键：氟分子

现在我们可以讨论氢原子之外的双原子成键了。先从双原子F_2，氟

分子开始。我们会用分析H_2的方法来做分析，只是涉及的轨域和电子会更多。假设我们把两个F原子聚拢，停在能量最低的一点。如图12.5所示，在两个F原子成键时（假设它们成键了），中间有一定的距离。我们可以画一个能级图，如图12.6所示。我们需要定义出两个原子沿着哪条轴相互靠近，因为有p_z轨域、p_x轨域和p_y轨域。p轨域是首尾相连还是并肩聚拢很重要。当两个原子（a和b）沿着z轴靠拢（见图13.4）时，p_z轨域会首尾相连，而p_x轨域和p_y轨域则会并排聚拢。因此，p_z原子轨域会形成σMO，而p_x轨域和p_y轨域会形成πMO。

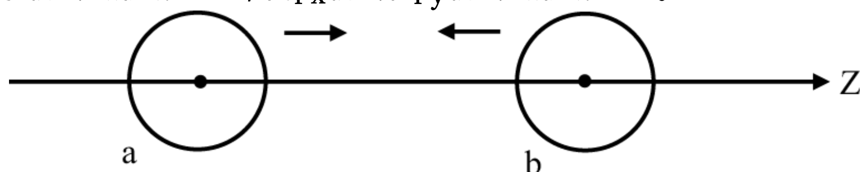


图13.4 两个原子沿着z轴靠近。p_z轨域首尾相连；p_x和p_y轨域会并排靠近。

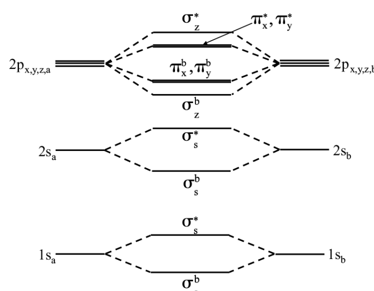


图13.5 氟原子a和b的能级图，a和b逐步靠近形成分子轨域。左右两边是原子轨域的能量。中间是成键（b）和反成键（*）MO的能级。图中有σ和π MO。三个原子p轨域能量相同。在图中用三条相隔很近的线表示，线之间的间距不是成比例的。

图13.5显示的是两个F原子沿z轴聚拢时的能级图。图的左边和右边显示的是两个原子（a和b）的原子轨域的能级。相应的成键（b）和反成键（*）情况在图的中间。s原子轨域形成的σMO有一个下标s注明，p_x轨域或p_y轨域形成的πMO有下标x或y标注。成键MO的能量总是低于形成它的原子轨域的能量，反成键MO的能量则总是高于形成它的原子轨域的能量。三个p原子轨域的能量是一样的。当量子态的能量相同时，它们被称为简并能级。图13.5中，虽然它们是简并的，三个p原子轨域是用三条间隔很小的线表示的。如图13.5所示，只有能量相同的原子轨域才会形成MO。量子理论得出的就是这个结论。在讨论异核双原子分子时，这一点很重要。对于异核双原子分子来说，每个原子都有三个p轨域，一共就有六个原子轨域，它们结合起来会形成六个分子轨

域。p_z原子轨域生成σ　成键和反成键MO，它们的能量与p_x和p_y原子轨域形成的成键和反成键π_x和π_y　MO的能量不一样。π_x和π_y成键MO的能量相同，π_x和π_y反成键MO的能量也相同。π MO的简并是用两条距离很近的线表示的。

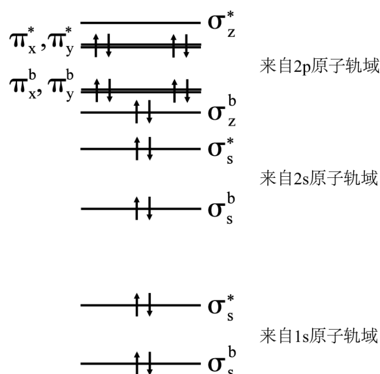


图13.6 氟双原子分子F_2的分子轨域能级图。原子轨域能量没有显示。两个氟原子有18个电子。它们遵循第十一章的原则被放置于轨域当中。被充满的成键MO比被充满的反成键MO多一个。F_2有一个键。

氟有九个电子。因此，一个氟原子的1s轨域有2个电子，2s轨域有2个电子，三个2p轨域一共有5个电子。两个F原子一共有18个电子。现在，我们需要把18个电子放到合适的分子轨域中，方式跟我们在第十一章和第十二章中建立元素周期表时把电子放到原子轨域的做法一样。我们还是需要遵循填充MO的三个法则。第一是泡利原则，即一个轨域里至多有两个电子，且这两个电子的自旋方向相反，一个箭头向上，一个箭头向下。第二，在遵循泡利原则的情况下，电子优先被放置于最低能级。第三是洪德法则，如果有可能，电子不会成对自旋。在F_2中，洪德法则不会改变把电子放在合适轨域的结果。当我们考虑氧分子Coe（O_2）时，这一点就很重要了。

图13.6是F_2的MO能级图，图中电子已经在合适的轨域里了。图13.5显示的原子轨域能级图这里没有显示，只有MO能级。前两个电子进入1s轨域形成σ　成键MO。后两个电子进入1s轨域形成σ反成键MO。电子位于成键MO中的能量低于原子分开时的轨域能量，电子位于反成键MO时又高出了相同的能量。因此，这四个电子并没有使F_2成键。再后面的四个电子进入2s原子轨域形成σ成键和反成键MO。同样，这四个电子也没有促成成键，因为有两个电子位于成键MO中，另外两个位于反成键MO中。

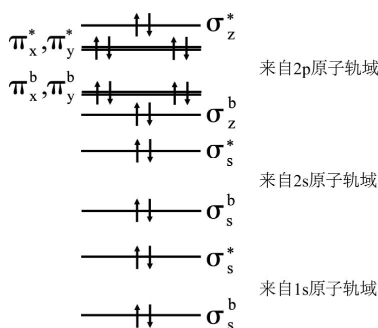


图13.7 假想的Ne_2分子的MO能级图。两个氖原子有20个电子。成键和反成键电子数相等，因此没有键。Ne_2不存在。

现在轮到p电子发挥作用了。一共有10个p电子，两个F原子各5个。2个进入p_z原子轨域生成的σ 成键MO。4个进入π_x和π_y成键MO。因为有两个MO，4个电子可以进入π分子轨域，按照泡利原则，每个MO接收两个电子。最后4个电子进入π_x和π_y反成键MO。位于π反成键MO中的4个电子抵消了π成键MO中的4个电子的成键效应。因此，π电子不会导致键的形成。不过p_z原子轨域形成的σ成键MO中的2个电子没有被抵消，因为相应的反成键MO中没有电子。最终，有一个成键电子没有被抵消掉，所以跟H_2一样，F_2的键级为1。我们说F_2有一个键，而且是σ键。这一个共价键源于成键MO中有2个电子。分子轨域是散布于整个分子的可能性振幅波。原子核共享这些电子。

并不存在氖分子

我们可以使用图13.6的MO能级图考虑假设的双原子，Ne_2。在元素周期表上，氖就在氟的右边。图13.7中两个氖原子的20个电子放进了MO能级图。前18个电子的安排跟F_2一样。此外还有2个电子，它们必须进入$\sigma_z{}^*$反成键MO。因此，每一对成键MO都有一对反成键MO与之对应。其结果就是没有成键。Ne_2分子并不存在。其他稀有气体的同核双原子分子也不存在。Ne_2的例子就说明了原因。稀有气体有闭壳层。两个稀有气体原子的原子数正好可以填满所有的成键和反成键MO。因此，总体上没有键形成。

氧分子：洪德法则很重要

周期表上氟的左边原子是氧。O_2是个很重要的例子，它引入了一些新的概念。图13.8是被O_2的16个电子填满的MO能级图，两个氧原子各提供了8个原子。1s和2s轨域形成的成键和反成键MO被填满了。它们不会继续成键。$\sigma_z{}^b$成键MO里有2个电子，而相应的反成键MO里一个电子都没有。此外，两个π成键MO里有4个电子，而π反成键MO里只有2个电子。因此最终形成了一个σ键、一个π键。氧的键级为2。它有一个双键。后面我们还会讨论到，双键比单键更强更短。

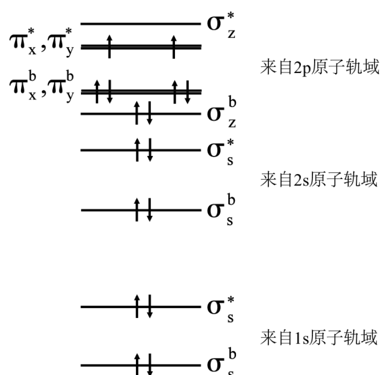


图13.8 氧分子O_2的MO能级图。另外还有一对σ成键电子和一对π成键电子。O_2有一个双键。注意π反成键MO没有成对的电子。

O_2是洪德法则出场发挥重要作用的第一个例子。注意在用电子填满能级时，最后两个电子的自旋没有成对。在不违反泡利原则的情况下电子不成对自旋是有可能的，因为有两个明显的π反成键MO。$\pi_x{}^*$是两个p_x原子轨域并排交叠的结果（见图13.3），$\pi_y{}^*$则是两个p_y原子轨域并排交叠的结果。洪德法则指出如果不违背泡利原则而且不需要更高的能量轨域，电子不会成对进入轨域。两个π反成键MO有相同的能量，因此洪德法则就发挥作用了。

电子有时也有磁性。有时会它就像一个小的条形磁铁，有北极和南极。电子的量子数自旋出自经典力学。在经典力学中，自旋的电荷分布有磁力。它有一个非定域的电荷分布，有时带磁力，但不是真正意义上的自旋。这是经典力学的观点。狄拉克提出了绝对大小的概念（见第二章），同时也结合量子理论和爱因斯坦的相对论解释了为什么电子会有磁性。虽然电子不是真正在自旋，但名字就这么留下了，电子带有磁性这一点很重要。

当两个电子成对自旋时，一个小磁铁的北极与另一个小磁铁的南极

相匹配。一个电子的磁力抵消了另一个电子的磁力。但是，在O_2中，两个电子不是成对的。它们的自旋指向的是同一个方向。最终O_2分子被称为顺磁性的。它会对磁力做回应。O_2在室温下是气体，但是如果让它降温，降到-183℃（-297℉）后，它就会变成液体。水在100℃以上是气体，但是如果把水冷却到100℃以下，它就变成液体。O_2也一样，只是使它发生变化的温度更低。可以把液体的O_2放到用绳子吊着的试管中。如果把磁铁放在试管上面，你可以让拉动试管绕着磁铁运动。O_2的电子自旋（小条形磁铁）被外部的宏观磁铁的磁场排列起来。这些排列起来的条形磁铁合起来形成液体的O_2磁力，O_2试管被外面的磁力吸引。利用MO能级图做分析从而预测出O_2是顺磁性的，这一点很了不起。严格地说O_2的磁力是一个量子效应，O_2是顺磁力的这一点是根据洪德法则预测出来的。通过遵循这些法则，我们画了一些线来体现能级图。遵循这些法则，我们在能级图线上放了一些向上和向下的箭头（放进电子）。利用这些线和箭头，我们可以说氧分子是有磁力的，而氮分子没有。

氮分子

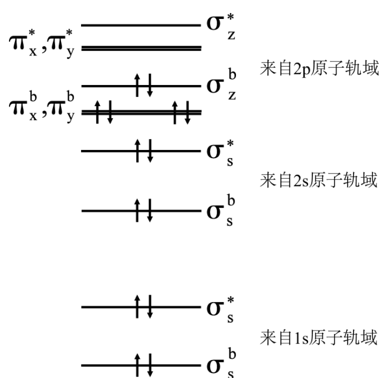


图13.9 氮N_2的MO能级图。包括一对额外的σ成键电子对和两个额外的p成键电子对。N_2有三键。

图13.9显示的是氮N_2被填满的能级图。在周期表上，氮原子就在氢旁边。p电子形成的成键MO的顺序发生了变化。MO能级的顺序和实际能量是经过详细的量子力学计算得来的。氮的顺序与O_2和F_2的顺序不同。氮原子有7个电子，因此N_2一共有14个电子。跟F_2和O_2一样，1s和2s电子没有在成键过程中发挥作用，因为它们填满了成键和反成键

MO。填满这些MO用了14个电子中的8个。另外6个电子填满了三个成键MO，一个σMO和两个πMO。π的反成键MO或p_z轨域形成的σ 反成键MO中没有电子。因此，N_2的键级为3，有三键。三键比双键和单键更强大且键长更短。N_2中没有成对电子。N_2不是顺磁性的。在低温状态下，即-196℃（-320℉）时，N_2就是液体。然而，你不能用磁铁移动液体N_2试管，因为它没有不成对的自旋。

单键、双键和三键

在第十一章中，我们基于原子周期表中原子的位置讨论了成键，当时我们的想法是原子会形成共价键共享电子，这样它就会形成稀有气体组态。在我们讨论氮、氧和氟等稀有气体时，稀有气体是氖。F离Ne组态只差一个电子，它可以跟另一个原子分享一个电子。O离Ne组态差两个电子，它可以共享两个电子，N距离Ne组态差三个电子，它可以共享三个电子。这里我们看到F_2有一个单键，O_2有双键，N_2有三键。原子之间的键的类型，即单、双和三键，可以用F—F、O═O、N≡N来表示。通过键原子可以分享电子。一个共价键是指一个电子对共享键。双键分享两对电子。三键分享三对电子。当成键MO被相应的反成键MO抵消时，电子不会真正地被原子共享。它们在分子轨域，但是成键MO形成了可能性振幅波的相长干扰，反成键MO形成相消干扰。二者可以相互抵消。这时电子被称作孤电子对。这些电子对不会导致成键。分享一对电子的F_2单键提供了每个F电子需要的额外电子，以形成Ne组态。O_2中，双键（分享两对电子）为每个氧原子提供了两个额外的电子让它们形成Ne组态。N_2中，三键（分享三对电子）给每个氮原子提供了三个额外的电子以形成Ne组态。

在F_2、O_2和N_2系列中有单键、双键和三键。电子分享让每个原子形成了Ne组态。在周期表上，氮左边的下一个元素是碳。自然大家会想碳会生成四键形成C_2，以达到Ne组态。C_2并不是一个稳定的分子。图13.9是N_2的MO图，通过看这个图并移除有最高能量的两个电子，即σ_z^b成键MO中的两个电子就可以看出原因。移除后就是C_2的电子组态。不过，两个π键MO中的四个电子形成的是双键，而不是四键。两个键意味着C_2中的碳只能通过共享得到两个电子，而不是形成Ne组态需要的四个电子。碳需要形成CH_4等分子，生成四个键达到Ne组态。它不能通过形

成C_2分子形成四个键，C_2并不存在。

F_2有个单键，O_2有个双键，N_2有个三键。表13.1显示的是键级对键属性的影响。随着键级的增加，键长变短，键的能量变大。键的能量就是需要加入分子中打破键的能量。打破键意味着把原子隔开一定的距离使它们不再感知到彼此。下一章中，我们会看到碳可以与另一个碳原子形成单键、双键和三键，同时与氢等其他原子形成键。在讨论比双原子更大的分子之前，我们需要走出同核双原子分子来看看异核双原子分子中不同的原子是怎么形成分子轨域的。

异核双原子

在同核双原子中，MO是由能量相同的原子轨域形成的。在氟化氢（HF）等异核双原子中，两个原子并不一样。因为原子不同，一个原子的原子轨域能量跟另一个原子的轨域能量也不一样。在HF中，氢原子在1s轨域中有一个电子。F在1s轨域、2s轨域和2p轨域中有九个电子。F_2和H_2都有一个单键。如图13.6所示，因为成键MOσ_z^b的关系，F_2的单键是一个σ键。这个成键MO是由两个$2p_z$原子轨域形成的，两个轨域分别来自两个F原子。因为成键MO是由两个1s轨域形成的（见图12.7），H_2的单键是σ键。要形成HF，F中的哪个轨域会与H的1s轨域结合形成成键MO呢？量子理论计算显示能量相近的状态（原子轨域）可以结合起来形成分享电子的MO。能量显著不同的原子轨域形成的MO基本等同于单个原子轨域，不会导致成键。

氢的1s轨域能量为-2.2×10^{-18}J（前面提到过负号表示电子是被束缚的）。氟的1s轨域的能量（在F_2分子中测量的）为-1.1×10^{-16}J。因此F的1s轨域的能量为H的1s轨域能量的$\frac{1}{50}$。这是巨大的能量差，H的1s不会与F的1s形成MO。F的2p轨域能量为-2.8×10^{-18}J。这个能量比H的1s能量低25%，二者较为接近。因此，F的2p轨域和H的1s轨域能量足够相似，它们可以形成真正的MO。

表13.1 键级对键属性的影响

	F_2	O_2	N_2
键序	单键 (1)	双键 (2)	三键 (3)
键长 (A°)	1.42	1.21	1.10
键能 (10^{-19} J)	2.6	8.3	15.6

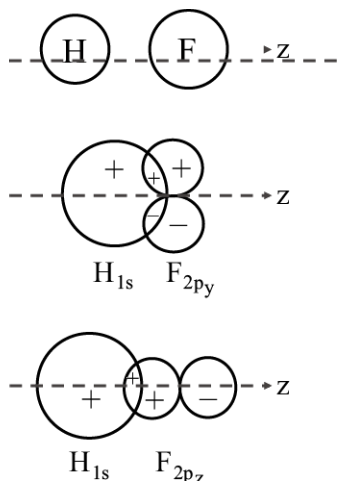


图13.10 上半部分：H和F原子沿z轴聚拢。圆圈为原子的相对大小。中间部分：H的1s轨域与F的$2p_y$轨域相交叠。交叠区相长（+）和相消（-）干扰程度相同。没有形成MO。下半部分：H的1s轨域和F的$2p_z$轨域交叠。交叠区存在相长干扰。

F有三个2p轨域，即$2p_z$、$2p_x$和$2p_y$。要确定哪个会与H的1s相互作用，我们需要确定怎么把原子聚在一起。假设我们把H原子和F原子沿着z轴聚拢起来，如图13.10的上半部分所示。两个以圆圈代表H原子和F原子实际的相对大小。氟的$2p_y$轨域的波瓣与z轴垂直，如图13.10的中间部分所示（轨域画的时候并不是成比例的）。当$2p_y$轨域与氢的1s轨域交叠时，$2p_y$轨域的正波瓣与1s轨域形成相长干扰，负波瓣与之形成相消干扰。最终结果是既没有相消干扰、又没有相长干扰。$2p_x$轨域也是这种情况。在HF分子中，$2p_y$轨域和$2p_x$轨域不会形成成键或反成键MO。图13.10的下半部分显示的是$2p_z$轨域的正波瓣与1s轨域交叠，1s轨域的波瓣也是正值。这种交叠产生了可能性振幅波的相长干扰，可以产生成键MO。由于连接原子核的这条线没有电子密度，形成的是σ键。如果F中的$2p_z$负波瓣与H的1s的正波瓣交叠，那么形成的就是相消干扰，生成的是反成键MO。

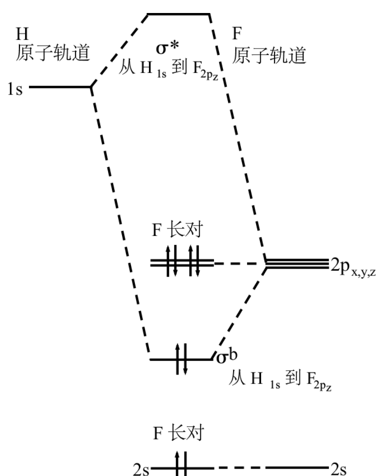


图13.11 HF的分子轨域能级图。图左边和右边为价电子的原子轨域。F的$2p_z$原子轨域与H的1s原子轨域结合形成成键（σ^b）和反成键（σ^*）MO。σ^b 被一个H电子和一个F电子填充。σ^*没有被填满。最终形成了一个键。其他F电子没有参与成键。它们是孤电子对。

如前所述，氟的1s轨域的能量比氢的1s轨域低很多，氟的1s电子不会参与成键。原子中的最外层电子，即填满最后壳层的电子才会导致成键。这些是价电子。周期表第二排的元素如氟的2s和2p为价电子。在分子轨域能级图中，通常只有跟价电子相关的轨域才在图中显示，因为这些轨域可以参与成键。图13.11显示的是HF的MO能级图，F的1s轨域和电子省略了。能级间距不是成比例的。在结合图13.10讨论时，我们说过H的1s原子轨域会与F的$2p_z$原子轨域结合形成成键（σ^b）和反成键（σ^*）MO。图中是用虚线显示的。这个图跟图13.5的能级图很相似，只是现在的图中形成MO的原子轨域能量并不相同。

氟有9个电子。2个在1s轨域，这样就还剩下7个。氢有一个电子。因此在MO能级中一共要放8个价电子。前两个进入2s轨域。氟的2s轨域的能量比氢的1s轨域的能量要低，这些电子并不参与成键。因此，2s分子轨域基本上与氟的2s原子轨域一样。2s轨域中有2个电子是孤电子对。后面的2个电子进入σ^b成键MO。最后的4个电子进入$2p_x$和$2p_y$轨域。这些基本是氟的原子轨域。它们不会参与成键。这4个电子又形成了两对孤电子对。孤电子对不参与成键，在多原子分子中它们影响分子的形状，这个我们会在第十四章讲解。最终的结果是成键MO中有2个电子，反成键MO中一个电子都没有。因此，HF有一个单键。氢和氟在成键MO中分享一对电子。对于H来说，分享给它提供了一个额外的电子，

以形成氦的稀有气体组态。对于F来说，分享提供了它需要的额外的电子来获得氖的稀有气体组态。

分子的视觉模型

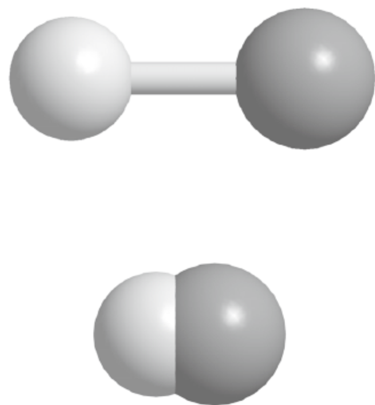


图13.12 HF分子的显示。H：浅色；F：深色。上半部分：球棍模型，显示了原子之间的成键和原子的相对大小。下半部分：更为现实的空间填充模型。

HF跟F_2、O_2和N_2一样都是双原子，因而都是线性分子。在下一章中，我们会讨论形状更复杂的分子。分子的结构可以通过多种方法显示。HF可以写成H—F来表示中间有一个单键。在更复杂的分子中，这种表示可以显示哪种原子形成了键以及键级是多少。但是它不能显示三维几何或让人感受到分子实际上是什么样子。要说分子像某个东西根本是不正确的。HF有两个原子核被电子可能性振幅波包围。有些表现方式在讨论分子性质时很有用。图13.12给出了两个显示HF的方式。上半部分是球棍分子模型。它显示的是原子之间的联系以及它们的相对大小。H颜色较浅、F颜色较深。两个原子之间的键很长。图13.12的下半部分是空间填充模型。大部分电子密度都在交叠空间内。大小和原子核之间的间距是正确的。颜色和原子之间很分明的线是为辅助视觉观察。原子之间的电子实际上没有间隔。

本章和下一章显示的内容对理解多原子分子成键很有用。在下一章中，我们需要把这里的概念扩展到有两个原子以上的分子中。多原子分子有形状，要理解形状，我们会引入新的概念，混合原子轨域。第十三章和第十四章的内容可以用到后面章节审视一系列问题，例如，什么是

反式脂肪以及为什么它们跟其他脂肪不一样。

第十四章
更大的分子：多原子分子的形状

我们周围的世界是由多原子分子构成的。多原子分子包含两个以上的原子。原子的个数从三个到上千个不等，三个原子的包括温室气体二氧化碳（CO_2)。在第十三章我们讨论过，双原子分子只有一个形状，即线性的。大分子的形状和结构则更复杂。例如，饱和脂肪、不饱和脂肪或者多元不饱和脂肪就是形状和结构有差异，形状和结构是由化学键的性质所决定的。特定的大分子不止一个形状。现在已经部分从食品中移除的反式脂肪（见第十六章）跟相同原子序列组成的分子相比就是在形状上不同。关于分子的一个核心问题是分子是怎么形成自己的形状，相同的原子以相同的方式连接在一起的分子可以有多少不同的形状。

在继续向前推进之前，有必要知道把原子聚在一起形成分子的价键本质上是一种量子力学现象。在量子理论出现之前，要解释化学键是不可能的。1954年，莱纳斯·鲍林（Linus Pauling）因为“对化学键性质的研究以及应用它解释复杂物质的结构”而获得诺贝尔化学奖。值得注意的是莱纳斯·鲍林是少数两次获得诺贝尔奖的人之一（1962年，他获得了诺贝尔和平奖）。

分子形状——四面体的甲烷

要探究分子的形状，以及化学成键如何造就了不同的形状，我们需要引入一些关于原子轨域的新概念。我们把甲烷作为一个相对简单的多原子分子，利用它引出一些重要的问题。

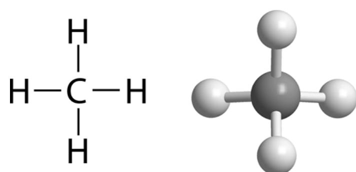


图14.1 左边：甲烷的键连接，但不是三维图。右边：三维的甲烷球—棒模型，显示了分子的四面体形状。

甲烷（天然气）即CH_4。现在再回过来看一下元素周期表上碳的位置（见图11.4）。碳需要四个电子对分享价键以实现氖的闭壳层组态。在甲烷中，碳与四个氢原子形成了四个键。原子的连接可以在简图中显示，见图14.1的左边。每一条线代表一个电子对价键。但是这个图无法提供很多关于甲烷形状的信息。甲烷不是平的。图14.1的右边是甲烷三维形状的球—棒模型（见第十三章关于球棒模型和空间填充模型的讨论）。甲烷是个完美的四面体。想象一下有一个如图14.1右边的模型，在上面粘上各边等长的三角形纸，正好盖上三个氢原子。你可以粘上四个这样的三角形，三个在边上一个在底上。这四个三角形形成了一个完美的三角形金字塔，氢在四个端点，碳在中间。一个氢和碳之间延伸出来的线与碳和另外一个氢延伸出来的线之间的夹角为109.5°。四个角都是这样，一模一样。一个完美四面体分子的角度就是109.5°。

键之间的排斥力最小化决定了形状

甲烷的形状为什么是四面体？在第十三章中，我们看到成键分子把电子密度集中在原子核中间。如图13.2和图13.3 的σ键和π键所示，电子密度集中在原子核之间。第十三章讨论了只有两个原子成键的双原子分子。我们不需要担心被一系列键连接起来的原子是怎么做安排的。量子力学可以计算分子的具体形状，分子有四面体等具体形状的根本原因其实很简单。在多原子分子中，原子核之间分享电子形成键把电子密度集中在原子核之间，跟在双原子分子中一样。不过，多原子中有很多键，每一个都有很高密度的带负电荷的电子。在带负电荷的区域内，键是互斥的。基本上，键会尽可能相互离得远远的。这些带负电荷的电子密度区域希望尽可能少地交叠。对于分开的原子来说，成键降低了能量。如果能量没有降低，键就不会形成。但是，要使能量尽可能低的话，原子系统需要让键远离彼此形成一个组态，把电子互斥降到最小。

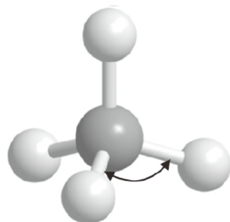
在甲烷中，四面体这种形状把键之间的互斥降到了最低。如图14.1的左边所示，这四个氢在一个平面上。它们保持在一个平面上也可以尽可能把它们分开。两个邻近的键形成的角度为90°。原子在平面上，如果让其中一个角大于90°，进一步把两个氢碳键分开，这些键跟其他的键会隔得更近。所以，如果四个氢原子和碳原子在同一个平面上，最好的方法就是有90°的角。

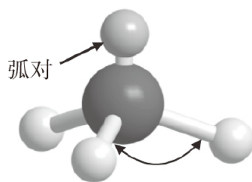
但是，所有的原子并不一定要同在一个平面。如图14.1的左边所示，上面的H原子和下面的H原子之间的角度为180°，这两个C—H键隔得很远；左边和右边H原子也是这样。假设把上面和下面的H原子放在页面所在的平面之上，同时保持键长一致，把左边和右边的H原子放在页面所在的平面之下。上面和下面的C—H键拉得越来越近，它们之间的夹角小于180°，不过它们离左边和右边的C—H键越来越远。把上面和下面的C—H键放在页面所在的平面之上，把左边和右边的C—H键推到页面所在的平面之下，这样就总体降低了键之间的相互作用。上面和下面键之间的相互作用增加了，但是一开始它们离得很远。左边和右边的键也是一样。不过，如果上下和左右角都减少得太多，排斥就会再次上升。其实是存在一个最佳角度的，那就是109.5°，即四面体的角度。这个角度让四个C—H键离得尽可能远。

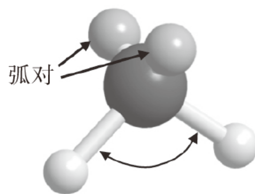
孤电子对也很重要

在第十一章中，我们发现要形成闭壳层组态C需要形成四个键，N需要形成三个键，O需要形成两个键。如果要与H成键，那么我们就有甲烷、氨和水，即CH_4、NH_3和H_2O。在第十三章末讨论HF时我们注意到一些F电子根本没有参与成键。基本是在原子轨域结对的电子被称作孤对。孤对是不成键的电子对，它们在自己所占的空间形成了高电子密度。参与成键的电子并不想靠近孤对。因此，虽然孤对不是键，是它们还是会影响分子的形状。键中的电子是共享的，它们基本集中在两个原子之间。孤对则不会依附于第二个电子。因此，孤对会靠近自己所属的电子，且比键对的分布要“肥满”一点。

图14.2是甲烷、氨和水的模型。氨有一个孤对，水有两个孤对。如果纳入孤对，所有三个分子基本都是四面体。但是，氨和水不是完美的四面体。氨中的孤对比键对散布得更开。为了把电子间的互斥降到最低以达到最低的能量键会远离孤对，因而各种键的距离会更近。氨的HNH角为107.3°，略小于完美的四面体角。水有两个孤对，因此氢氧键之间的夹角就更小，只有104.5°。







<HCH=109.5°
完美四面体

<HNH=107.3°
与一个孤对相斥

<HOH=104.5°
与两个孤对相斥

图14.2 甲烷（左边）、氨（中间）和水（右边）。孤对电子与键对电子相排斥，致使键之间距离更近，因而H原子、键和中间的原子之间的夹角就减小了。

三角形分子

中间的原子与三个原子成键时就会形成四个原子同在一个平面的三角形。图14.3就是两个三角锥形分子BH_3和H_2CO（甲醛）。BH_3是存在的，且它非常活跃，因为它还差两个电子才能形成氖的闭壳层组态。在BH_3中，每个H与B形成一个键。HBH夹角正好为120°。三个氢形成了一个完美的等边三角形。这个形状使键之间的距离尽可能地远，通过降低每个键里的成键电子与其他键的成键电子之间的排斥效应降低了能量。

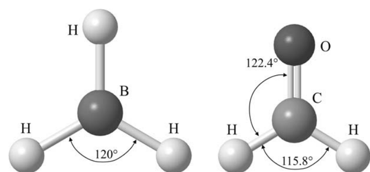


图14.3 左边：BH_3。原子在同一个平面上。HB键是单键，氢原子形成了一个完美的等边三角形。每个HBH键角都是120°。右边：H_2CO(甲醛）。原子在同一平面上。CO键是双键。各夹角大小不一。

第十三章里O_2的MO图（图13.8）显示氧气分子有一个双键。甲醛中O与C形成双键。在棒—球图中，出现双键的地方不是一个圆棒与原子相连，而是两个。双键让O形成了跟O_2分子一样的闭壳层组态。C需要再分享两个电子才能达到氖的闭壳层组态，它通过与两个H原子形成单键达到了这个目的。我们会详细讨论双键是怎么在原子轨域中形成的。这里，我们只需要知道双键在C和O之间集中了两对电子。因为额外的电

子密度，双键比单键要肥满。更肥的C＝O双键把C—H单键远远地推开，让这些单键离彼此更近，夹角如图14.3所示。最终甲醛仍然是一个平面三角分子，但它不是一个完美的等边三角形。

推进电子

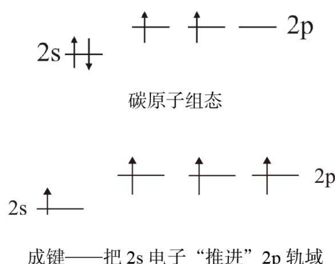


图14.4 上半部分：有四个价电子的原子价轨域。下半部分：在成键时，碳原子把一个2s电子“推进”2p轨域形成四个不成对的电子用来与其他原子形成四个键。

回到甲烷上来，甲烷是怎么让键形成四面体组态的呢？在第十一章中，我们讨论了原子的电子组态（见图11.1）。碳有六个电子，两个在1s轨域，两个在2s轨域，两个在2p轨域。价电子，即用于成键的电子为2s电子和2p电子。图14.4的上半部分显示有四个价电子填满的原子轨域能级。1s轨域没有显示。在第十一章和本章前面部分，我们说过碳会形成四个键。甲烷中，四个电子对与四个氢原子成键。每个H原子贡献一个电子。因此碳需要有四个不成对的电子成键。每个不成对的碳电子可以跟H原子的一个电子生成一个电子对键。要有四个不成对的电子，碳把一个2s电子“推进”了一个2p轨域，如图14.4下半部分所示。对于孤立的碳原子来说，只有在很多能量输给原子之后，图下半部分显示的组态才会出现。对于碳原子来说，把2s电子放进2p轨域是一种高能量组态。但是，当原子形成分子时，不同原子的电子和原子核会相互影响。假设把四个H原子引向一个C原子。现在，这个系统想要让五个原子形成最低能量组态。形成四个键降低的能量要多于把2s轨域放进2p轨域提高的能量。

混合原子轨域——线性分子

我们知道了碳是怎么形成四个键生成甲烷的，但是为什么它的形状是个四面体？三个2p轨域为p_x、p_y和p_z。这三个轨域是相互垂直的，任何一对之间都是90°。如果三个H原子与三个2p轨域成键，键之间的夹角是90°。另外，2s轨域是球面的。第四个H原子的1s轨域会与碳的2s轨域相结合。一般情况下，显然碳的2s轨域和三个2p轨域不会形成甲烷中四个一样的C—H键，还是四面体组态。另外，碳又是怎么形成平面三角形分子甲醛或线性分子二氧化碳（O = C = O)的呢？在每种情况下，四面体、平面三角形或者线性的碳成键都涉及相同的2s轨域和2p轨域。

甲醛和二氧化碳涉及双键，很快我们就会提到。能形成线性、平面三角形和四面体，原子轨域有些特性，我们借由氢化铍（BeH_2）、甲硼烷（BH_3）和甲烷（CH_4 ）的成键过程来看看这些特性。Be和BeH_2和BH_3的B没有形成闭壳层氖的稀有气体组态。因此，它们很活跃。这些分子存在，但是它们几乎可以跟碰上的所有元素发生反应形成新的分子，在新的分子里，Be和B有闭壳层组态。这里我们将用它们作为例子。

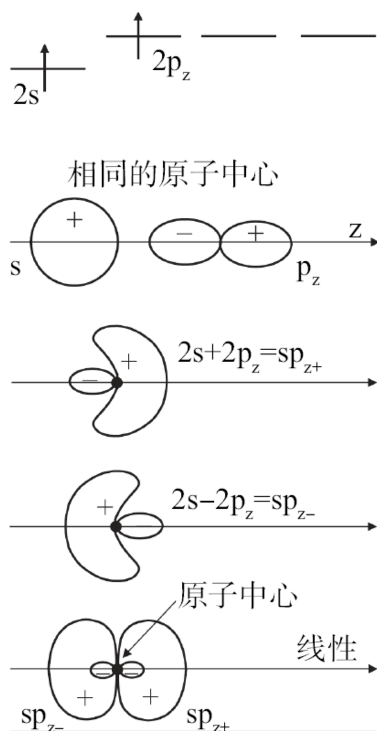


图14.5 上半部分：Be价电子有一个被推到了$2p_z$轨域。下一个：Be的2s和2p轨域。再下一个：2s和$2p_z$轨域之和形成混成原子轨域sp_{z+}。再下一个：2s-$2p_z$形成混成轨域sp_{z-}。下

半部分：Be的两个混成轨域指向z轴的两个方向。

Be比He的闭壳层组态多了两个电子。在一个原子中，这两个电子会在2s轨域中成对。这些是Be的价电子。在BeH_2，每个H的1s轨域里有一个电子。Be要分别与两个H原子形成一个电子对键的话，它就会把其中一个2s电子“推进”2p轨域，我们假设是“推进”了$2p_z$轨域，如图14.5的上半部分所示。图的第二行显示的是分开的2s轨域和$2p_z$轨域简图。它们其实有相同的中心，即Be原子核。这些轨域都是电子可能性振幅波。波可以相加或相减形成新的波。我们先从2s和$2p_z$两个原子轨域开始，通过相加或相减，我们得到了两个新的原子轨域，我们称为混成轨域。当我们把波加在一起的时候，有些地方形成相长干扰，有些地方形成相消干扰，这是因为电子可能性振幅波的波瓣有符号。图14.5的第三行是2s轨域和$2p_z$轨域的和，我们称为sp混成，我们给了一个sp_{z+}符号，因为它是s轨域和$2p_z$轨域形成的，它大的正向波瓣指向的是＋z方向。图14.5的倒数第二行显示的是2s减去$2p_z$轨域的结果。你可以理解为我们把图最上面一行的$2p_z$轨域翻转了一下，因此正波指向左边而不是右边，之后再相加。我们把混成轨域标为sp_{z-}，因为它的大正波指向-z轴。这个轨域跟sp_{z+}轨域形状相同，但是它指向的是相反的方向。我们从2s和sp_z两个原子轨域开始，最后得到的是两个混成原子轨域，它们的正波瓣指向z轴的两个方向。图14.5的下半部分显示的两个混成原子轨域在Be原子中的情况。一个Be原子核的两个混成轨域指向＋z轴和-z轴。

要形成BeH_2，Be会用两个混成原子轨域形成电子，与两个氢形成分子轨域。成键情况如图14.6所示。图的上半部分是两个氢原子H_a和H_b向Be靠近。氢原子电子在1s轨域，分别是$1s_a$和$1s_b$。铍有两个混成原子轨域，即sp_{z-}和sp_{z+}，指向氢1s轨域。图中间部分显示的是交叠原子轨域的简图。图14.6左边的氢的$1s_a$轨域和Be的sp_{z-}混成原子轨域形成一个成键MO。这个成键MO包含两个电子，一个来自氢，另一个是两个Be价电子的其中一个。图右边是氢的$1s_b$轨域，它会跟sp_{z+}混成轨域形成一个成键MO。来自H_b的电子和其他Be价电子形成另一个价键。因为连接原子核的线上有电子密度，所以形成的是σ键。最终就是图14.6下半部分所示的线性BeH_2分子。

BeH_2分子一共有六个电子，包括两对成键电子和在Be的1s轨域里的两个电子。要注意的是，所有这些电子都是散布在整个分子里的可能性振幅波。我们说$1s_a$电子跟sp_{z-}电子形成电子对键，这是为了记录。其

实所有的电子可以自由地在整个分子里游荡。不过电子的可能性分布是指Be在任何既定情况下和一个键连接的H原子有电子密度，和另一个键连接的H原子也有电子密度。

混合原子轨域——平面三角形分子

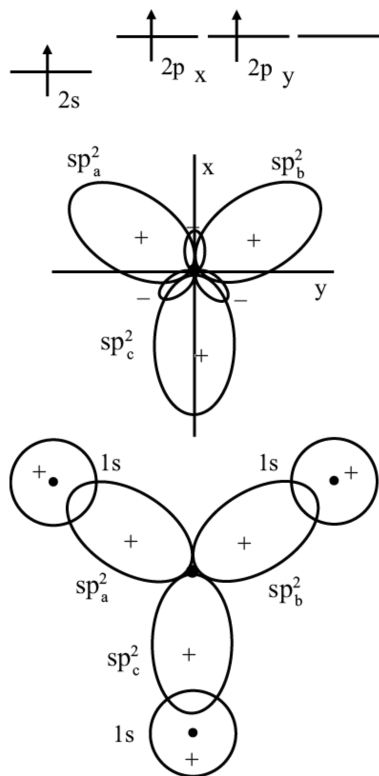


图14.7 上半部分：B的价电子，其中一个被“推进”了2p轨域。中间部分：B的2s、$2p_x$和$2p_y$轨域与三个混成原子轨域$sp_a{}^2$、$sp_b{}^2$和$sp_c{}^2$ 分别结合。波瓣之间的夹角为120°。下半部分：三个B的混成轨域与三个H原子的1s轨域成键。

如图14.3所示，BH_3是一个平面三角形分子，键之间的夹角为120°。原子硼有三个价电子，两个在2s轨域，一个在2p轨域。要与三个氢原子形成电子对共享键，硼原子需要有三个不成对的电子。如图14.7上半部分所示，B会把2s轨域的一个电子推到2p轨域得到三个不成对的电子。如果分子在xy平面，那么参与成键的2p轨域会是$2p_x$和$2p_y$。要形成等边三角形BH_3分子，三个硼原子轨域会混成以形成三个混成原子轨

域，即sp_a^2轨域、sp_b^2轨域和sp_c^2轨域。标记sp^2的意思是混成轨域是由一个s轨域和两个不同的p轨域组成的。我们从三个不同的轨域2s、sp_x和$2p_y$开始。轨域从来不会增加或者减少，因为最后我们还是会得到三个不同的混成轨域，如图14.7中间部分所示。每个轨域有一个正波瓣、一个负波瓣。相邻的波瓣之间的夹角为120°。B的三个价电子分别位于三个混成轨域中。

图14.7下半部分显示的是B与三个H原子的成键。每个H原子有一个1s电子。H的1s轨域与B的sp^2轨域结合形成成键分子轨域。这个成键MO中有两个电子，一个来自H，另一个来自B。它们形成了一个电子对键。B和H形成的每个键都是σ键，因为原子核的连线上有电子密度。BH_3的模型可参见图14.3。

混成原子轨域——四面体分子

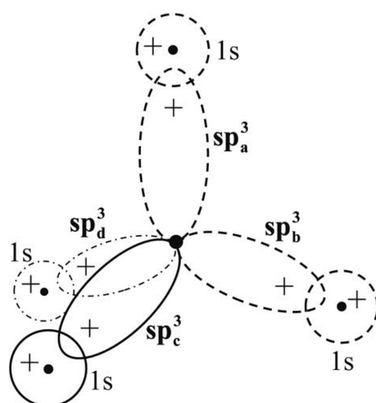


图14.8 碳的四个sp^3轨域和氢的四个1s轨域与甲烷的四个氢成键。虚线：位于负面所在平面；实绩：离开平面；点状线：进入平面。图中只显示了sp^3混成的正波瓣。四个sp^3轨域形成一个完美的四面体。

甲烷中，碳与四个氢原子成键。前面我们讨论过甲烷是四面体，如图14.1和图14.2所示。如图14.4所示，要有四个电子对共享价键，碳把其中一个2s电子“推进”了2p轨域，之后，它就有了四个不成对的电子，分别位于2s轨域、$2p_x$轨域、$2p_y$轨域和$2p_z$轨域。这四个碳原子轨域不会与四个氢生成四个相同的键形成四面体分子。因此，2s轨域、$2p_x$轨域、$2p_y$轨域和$2p_z$ 轨域通过四次不同的结合形成四个原子混成轨域，

即sp_a^3轨域、sp_b^3轨域、sp_c^3轨域和sp_d^3轨域。标记sp^3轨域的意思是四个混成原子轨域都是一个s轨域和三个不同的p轨域相结合的结果。图14.8显示的是四个sp^3轨域与四个氢1s轨域的交叠。图中只显示了sp^3轨域的正波瓣。每个轨域都有一个小负波瓣指向与正波瓣相反的方向，与图14.7中间部分所示sp^2轨域的情况相似。虚线代表的轨域与页面在同一平面上。实线表示的轨域以一定角度脱离页面所在的平面，点状线表示的轨域以一定角度进入页面所在的平面。任意一对sp^3轨域之间的夹角均为109.5°，形成了我们结合图14.1和图14.2讨论过的完美四面体。

图14.2显示的是甲烷、氨和水。我们说过有孤电子对参与时这些都是四面体，但是氨和水是稍微有点变形的四面体。跟甲烷一样，氨和水也会使用sp^3混成的方式形成键。氨（NH_3)里的氮有五个价电子。其中的两个形成了孤对。孤对并不参与成键。氨用了四个sp^3混成轨域中的三个轨域与三个H原子成键。第四个sp^3轨域含有孤对。我们说过，H—N—H键角略小于完美四面体中的夹角，即109.5°，这是因为孤对电子的空间分布比N—H键对电子的分布肥满，肥满的孤对稍稍把N—H键推到了一起。水（H_2O）里的氧有六个价电子。其中的四个形成了两对孤对。这两对孤对电子并不参与成键。氧用其中两个sp^3轨域与两个氢成键。另外两个sp^3轨域各含一个孤对。这些孤对使H—O—H角略小于完美四面体的角，即109.5°（图14.2）。

含单键的碳氢化合物

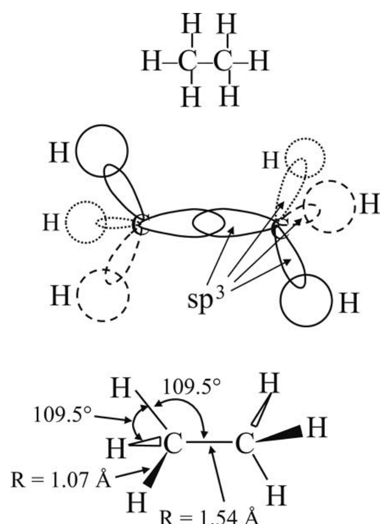


图14.9 乙烷（C_2H_6）的三种图示。上半部分：原子之间的键。中间部分：每个碳有四个sp^3混成轨域，三个与氢成键，还有一个与另一个碳成键。实线：位于页面所在平面；虚线：离开平面；点状线：进入平面。下半部分：显示空间安排的方式。线：位于页面所在平面；实心三角：伸出页面；空心三角：进入页面。每个碳的键都是四面体形状的，键角为109.5°。C—C键比C—H键要长。

碳氢化合物是一种仅由碳原子和氢原子组成的分子。首先，我们来看看比甲烷更为复杂的碳氢化合物，从只有单键的分子开始。甲烷之后下一个最简单的碳氢化合物就是乙烷。乙烷有两个碳、六个氢，化学式为C_2H_6。图14.9用三种方式展示了乙烷的结构。最上面部分只显示了原子之间的键。每个碳又与三个氢形成单键，并与另外的碳也形成单键。图的中间部分显示的是用于成键的混成原子轨域。要形成四个电子对共享键，每个碳用了四个sp^3混成轨域，这一点跟甲烷一样。每个碳中有三个轨域被拿来与三个氢成键。sp^3轨域与氢的1s轨域结合形成成键MO，得到一个σ键。属于碳的第四个sp^3轨域与另一个碳的sp^3轨域形成MO，形成碳—碳σ 成键MO。

图14.9的下半部分是一种展示原子在分子中的空间布局的标准方法。成键后位于页面所在平面的原子可以连成线。成键后离开页面所在平面的原子连接起来是很窄的实心三角，最尖锐的一端指向位于平面上的原子，对边与平面外的原子相邻。进入页面所在平面的成键原子连接起来是空心三角，底边与位于平面的原子相邻，与底边相对的最尖锐的顶角与平面之下的原子相邻。如图14.9下半部分所示，碳都在四面体的中心。碳周围的任意一对键之间的夹角都为109.5°。C—H键长为1.07Å（1.07×10^{-10}m），C—C键长为1.54Å。碳原子比氢原子大，因此两个碳原子中心之间的距离大于C和H之间的距离。

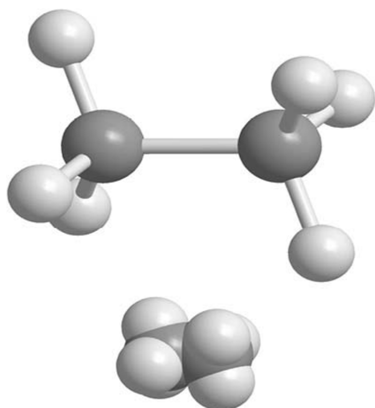


图14.10 乙烷的球—棒模型（上半部分）和空间填充模型（下半部分）。两个图中的原子大小一样。

图14.10是乙烷的球—棒模型（上半部分）以及空间填充模型（下半部分）。图14.9　和图14.10一共给了五种不同的甲烷分子表现形式。只有空间填充模型能真正让人感受到分子的空间特点。另外四种表现形式为了清楚地表达而夸大了原子之间的间距。图14.10的球—棒模型和空间填充模型的原子大小相同。在球—棒模型中，键用圆柱形表示，原子被键分离。

我们有必要意识到成键是源于分子轨域的形成。电子被原子共享，原子其实并不像球—棒模型图或其他表现形式里的那样有那么大间距。空间填充模型表面有一大块电子可能性分布。在空间填充模型中，原子被打上了不同程度的阴影以便区分。

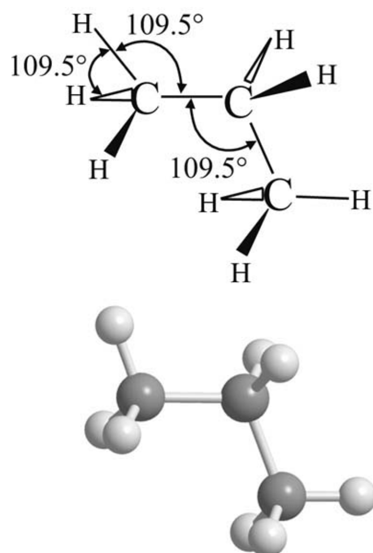


图14.11 丙烷（C_3H_8)的图表和球棒模型。碳中心呈四面体形。

我们需要先讨论另外一个相对简单的分子——丙烷，之后才能探讨大到能体现一些基本特性的分子。丙烷有三个碳原子和八个氢原子。它的化学式是C_3H_8。通过这个公式无法得知原子是怎么连接的。它也可以写成$H_3C—H_2C—CH_3$。这种写法就告诉我们氢是与碳成键的。碳也通过单键相互成键。两端的碳与三个氢和另外一个碳成键。中间的碳与两个氢和另外两个碳成键。图14.11是丙烷的两种展示形式。上半部分显示的是成键以及键与键之间的夹角。每个碳使用四个sp^3混成轨域形成

四个σ键。碳是四面体，C—C—C角度为109.5°，HCH角度为109.5°。图14.11下半部分是丙烷的球—棒模型图。

大个碳氢化合物分子有多种结构

甲烷、乙烷和丙烷的原子只有一种成键结合起来的方式，也只有一种空间构象。丁烷和所有更大的碳氢化合物分子有多种结构组态（原子结合在一起的方式），每种结构组态可以对应多种不同的空间组态。丁烷的化学式是C_4H_{10}。丙烷有两种明显的结构形式。它们被称作结构异构物。图14.12显示的是丁烷的两种结构异构物。两种分子含有的碳原子和氢原子个数相同，但是分子的形状并不同。如果我们在丙烷的基础上在尾端再加进去一个碳就得到了正丁烷。正丁烷指的是一条线性的链，这是因为最底端的碳与另外两个碳成键了，一边一个。如球—棒模型所示，实际上这个分子并不是线性的，因为每个碳中利用四个sp^3混成轨域形成的键是以四面体的形式安排的。

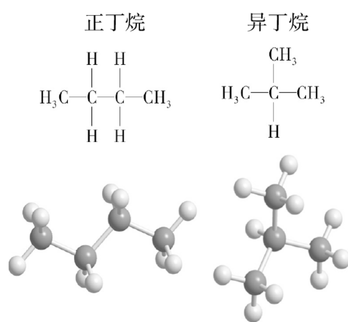


图14.12 丁烷（C_4H_{10})的两个结构异构物。图的上半部分的CH_3表示碳与三个氢成键。正丁烷是一条线性的链，每个碳都与其他的碳成键，至多两个碳。异丁烷又出现了分支，中间的碳与另外三个碳都成键。

如图14.12所示，丁烷可以有另外一个异构体，即异丁烷。位于异丁烷中心的碳与其他三个碳和氢成键，另外三个碳仅与中间的碳和三个氢成键。所有四个碳都利用sp^3混成原子轨域成键，并且形成的是四面体的形状。异丁烷是有分支的。丁烷可以在碳和氢原子数量不变的情况下拥有两种不同的结构，这一点很重要。拥有更多碳原子的分子不止有两种结构。

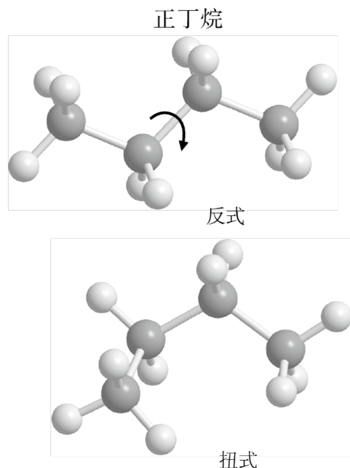
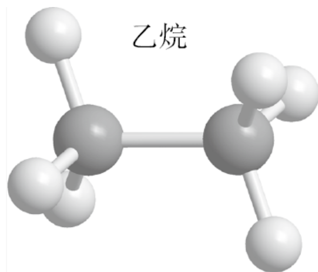


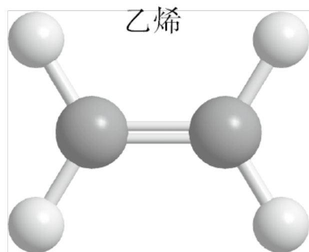
图14.13 正丁烷的两种构体。绕中心的C—C键把反式旋转120°就得到了扭式。

除了两种结构异构体之外，正丁烷有两种构体。构体是指同样的原子以相同形式连接起来的不同形状、构象。它们会不同是因为可以绕着C—C单键旋转。图14.13是正丁烷的两种构体，反式（trans）和扭式（gauche）。图中的两种构体都是正丁烷，这是因为碳原子是以相同的方式连接的。如果按照图中的箭头方向把最上面的构体绕中间的碳—碳键旋转120°，我们就得到了扭式。反式构体中所有的碳都在一个平面上。扭式构造中三个碳在同一平面，还有一个在平面之外。其实还有另外一种扭式，按照与图中箭头示意方向相反的方向绕中心的C—C键旋转120°就可以得到。这时还是跟之前一样，三个碳在同一个平面上，只是第四个碳扎进了面而不是伸出面。这两种扭式从某种程度上说有相同的形状，但它们并不一样。它们就像左右手的手套一样，两种扭式无法叠加。它们不是彼此的镜像。因为旋转方向不同而具有一个左手形态、一个右手形态的碳中心被称为具有手性。

在常温的液体中，绕着C—C单键旋转让分子在反式和扭式中间来回转换的速度很快。最近的超短红外线激光实验和理论已经得出结论扭式-反式互换只需要50ps（皮秒，10^{-12}s），或者说一秒的50万亿分之一。因此，在室温的液体中，丁烷的两种形式会来回转换，速度很快，无法把它们分开作为具体的分子对待。

双、三碳—碳键





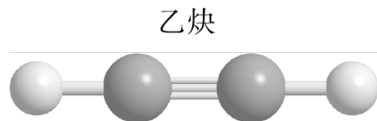


图14.14 乙烷，单键，碳的四面体键。乙烯，双键，碳的平面三角形键。乙炔，三键，碳的线性键。

绕着C—C单键发生的旋转速度很快，但是如果是C—C双键或是三键就不一样了。在第十三章中，我们说过O_2有双键，N_2有三键。C—C键可以是单键，也可以是双键或三键。沿着C—C双键或三键发生旋转基本是不可能的。也就是说双键使同一分子的结构异构体锁定在不同的构象上。在第十六章我们会看到这也是反式脂肪这一名称的由来。在接着讨论反式脂肪等大分子之前，我们首先要来看看C—C双键和三键。

在目前讨论过的碳化合物中，碳都是用sp^3混成原子轨域与其他原子形成四个单σ键。在成键过程中，每个碳里的四个键都是以四面体的形式安排在一起的。如图14.3所示的甲醛。甲醛有一个碳有双键。要解释什么情况下碳形成单键、双键和三键，我们先要看看乙烷、乙烯和乙炔的成键。这三种化合物的化学式分别为$H_3C—CH_3$，$H_2C = CH_2$和HC = CH。乙烷有单键，乙烯有双键，乙炔有三键。图14.14显示的是三个分子的结构。在乙烷中，每个碳形成四个四面体键；乙烯中，每个碳形成三个平面三角形键；乙炔中，每个碳形成两个线性键。

虽然在三个分子中两个碳之间都成键，但键级却不一样。表14.1显示的是键级，C—C键长以及三个分子的能量。随着键级的增加，键长显著下降，键的能量几乎是过去的三倍，从单键变成了三键。

表14.1 C—C单键、双键、三键

———	键序	C — C 键长	C — C 键能
乙烷	单个 (1)	1.54 Å	5.8×10^{-19} J
乙烯	成对 (2)	1.35 Å	8.7×10^{-19} J
乙炔	多个 (3)	1.21 Å	16×10^{-19} J

碳—碳双键——乙烯

首先，我们来看一下乙烯的成键。如图14.15所示，碳中心是三角形的之前我们说过，要有三角形的成键，碳原子会用三个sp^2混成原子轨域形成成键MO（见图14.7）。碳有四个价原子轨域用于成键，它们分别是2s、$2p_x$、$2p_y$和$2p_z$。在图的上半部分，乙烯分子在xy平面。因此碳和氢都在页面所属的平面，也就是xy面。要形成呈三角形的sp^2轨域以得到三个键，每个碳都会用上2s轨域、$2p_x$轨域和$2p_y$轨域。有了这三个sp^2混成轨域，每个碳就可以与另一个碳和两个氢形成三个σ键。σ成键如图14.15上半部分所示。

当碳用2s轨域、$2p_x$轨域和$2p_y$轨域形成三个sp^2轨域后，它还剩下$2p_z$轨域没有参与σ成键。在图14.15的上半部分，$2p_z$轨域伸出平面又扎了进去。每个碳的$2p_z$轨域里都有一个没有成对的电子。图14.15的下半部分显示的是旋转过的乙烯分子。σ键就是图中连接原子的线。$2p_z$轨域的正波瓣相交形成相长干扰，负波瓣也是如此。如图13.3所示，两个$2p_z$轨域结合形成π成键分子轨域。之所以说形成的是π键是因为连接碳原子中心的线上没有电子密度。最终的结果就是两个碳原子有了个双键，这个双键包括两个碳中的sp^2轨域形成的σ键和两个碳中的$2p_z$轨域形成的π键。

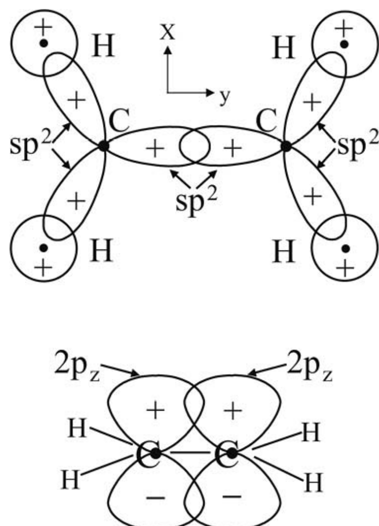


图14.15 乙烯的双键轨域。上半部分：每个碳用三个sp^2混成轨域形成三个σ键，构成三角形组态。页面为xy平面，z在平面之外。下半部分：每个碳有一个$2p_z$轨域没有参与形成sp^2轨域。$2p_z$轨域结合形成π成键分子轨域，构成碳之间的第二个键。

这时绕着碳—碳双键旋转是不可能的。能绕着键旋转的话，随着角度增大，两个$2p_z$轨域的交叠情况会越来越糟糕。当旋转90°时，两个2p轨域会相互垂直互指，不存在交叠。这种旋转会打破π键，而打破π键是需要很多能量的。如前所述，测量和理论得到的结论是丁烷在液体溶剂中绕C—C单键旋转一次的时间大概为50ps。乙烷大概为12ps。丁烷旋转的速度慢于乙烷，这是因为它还有两个甲基（CH_3），位于中心的两个碳原子的末尾各有一个。如果把乙烯放在室温下的相同液体中，我们可以粗略地估算到，它绕着双键旋转一次需要一千亿年，这是因为打破π键需要非常大的能量。因此，出于实际考虑，双键（三键）阻止了以双键为中心、组态存在差异的构象之间的旋转异构化。

碳—碳三键——乙炔

乙炔在碳之间形成了三键，类似于乙烯的二键形成过程。每个碳有2s、$2p_x$、$2p_y$和$2p_z$四个轨域用来成键。乙炔是线性的（见图14.14）。假设分子一线为x轴。每个碳都会用自己的2s轨和$2p_x$轨域形成两个sp混成轨域。碳上的这两个sp混成轨域会被用来形成两个σ键，一个与另一个碳形成，另一个与氢形成。这样每个碳就还剩下两个没有用掉的2p轨

域：$2p_y$和$2p_z$。每个碳上的$2p_z$轨域形成一个π成键MO，$2p_y$轨域则形成另一个π成键MO。其结果是两个碳有三键，一个σ键、两个π键。

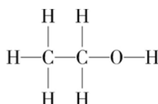
在接下来的几个章节中，我们会讨论很多重要的分子类型，例如，醇类、有机酸、大碳氢化合物以及煤炭、石油、天然气等包含碳的燃料。我们会讨论小醇类，这样就知道什么是醇，当你决定喝乙醇（啤酒里的醇）以外的其他醇时，你就知道这些醇的微小结构差异会带来多大的不同。这些概念也会告诉你为什么有些分子溶于水而有些不溶，肥皂（一种大有机分子）是怎么让不溶于水的油脂溶于水的。我们会结合脂肪和反式脂肪来讨论双键情况下结构无法旋转发生改变的意义。我们也会描述基于碳的燃料燃烧后会发生什么，以及为什么在产生能量相同的情况下，一种燃料比另一种释放更多的二氧化碳。众所周知二氧化碳是温室气体，但是为什么呢？我们会讲到两种基本量子力学效应的结合是怎么把二氧化碳变成一种强大的温室气体的。

第十五章
啤酒和肥皂

本章我们将讨论几种类型的分子在性质上的差别怎么对化学进程产生影响。首先是醇类。醇是一种包含某种特定类型的化学族的有机分子。醇可以是相对较小的分子，如乙基醇，也就是化学家通常说的乙醇。乙醇是啤酒、葡萄酒、伏特加中含的醇。一些重要的大生物分子也属于醇类，如胆固醇。这一类我们会在第十六章谈到。我们将讨论为什么乙醇溶于水，它是怎样变成醋的，并概括你体内形成有毒甲醇（木醇）的化学反应，不过乙醇是很安全的，至少适量地摄入是安全的。我们会利用使某些分子溶于水的机制讨论一下肥皂和油分子的结构，了解为什么你需要肥皂才能把盘子上的油脂去掉。

醇类

醇相当于乙烷（见图14.10）中的一个氢被一个OH基所替代。这个OH基被称为羟基。乙醇的化学式是H_3CH_2OH。图15.1是乙醇的简图和球—棒模型。和乙烷一样，乙醇的碳原子是用四个sp^3混成轨域形成的四面体键。氧也用sp^3混成轨域形成的。其中一个与碳成键，一个与氢成键，另外两个包含弧对。图15.1的球—棒模型并没有显示弧对（图14.2显示的是水分子的氧弧对）。



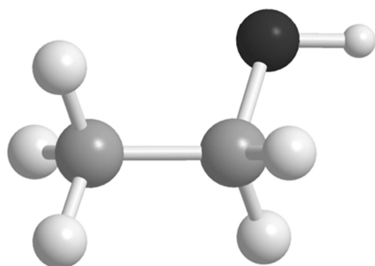


图15.1 乙醇（乙基醇）图示，原子间的连接（上），以及球-棒模型（下）。浅白色的是氢，浅灰的是碳，黑色的是氧。

注意在乙醇的球—棒模型中，与氧成键的氢明显比与碳成键的氢要小。我们来回看一下周期表（见第十一章），我们知道氧是真的想拾到电子以达到氖的闭壳层组态。它通过形成价电子对共享键得到电子。但是，氧和氢在键中的共享并不是完全对等的。氧对电子有很强的吸引力，因此它会从氢那儿吸走额外的电子密度。氧得到这些额外的电子密度后，使它略带负电，而氢则因为这种密度的缺失而略带正电。这种电子密度的缺失使氢的电子云变小，结果就是代表与氧成键的那个氢的球略小。当碳和氢形成价键时，它们对电子的吸引力几乎相当，它们几乎是平等地共享电子。因此，平均而言，与碳成键的氢比与氧成键的氢拥有更多的电子密度。一般醇类分子都有一个碳加上一个OH基，碳也只与氢或者其他的碳成键。

室温下的乙醇是液体而非气体

在室温下，乙烷是气体，而乙醇是液体。乙烷要低于-89ºC（-128ºF）才会变成液体，而乙醇只有加热到78ºC（172ºF）才会沸腾，继而从液体变成气体。乙烷和石油等大碳氢化合物不溶于水，而乙醇和较大的醇类却溶于水。乙烷和乙醇大小相当，形状也相似。那么为什么乙醇跟乙烷性质相反，既可以溶于水，在室温情况下又是液体呢？

我们已经简短地讨论过乙醇的氢族，即OH有两种局部电荷。O略带负电，H略带负电。图示中，这种局部电荷为：$O^{\delta-}$—$H^{\delta+}$。δ（希腊字母delta）用来表示“一点点”。δ后面的符号表示原子上的电荷。从H转移到O的电子密度很小，远小于NaCl等盐中一整个电子转移时的电荷量，转移之后形成的是Na^{+}和Cl^{-}。氧和氢之间主要形成的是价键，不是NaCl中的离子键。但是，O和H上的局部电荷极为重要。负责形成碳—氢价键的量子力学分子轨域加以解释。可以稍微夸张一点地说，如果水分子中的氢和氧没有这种局部电荷，生命就不会存在。

乙醇是液体，这是因为局部电荷催生了分子之间的一种化学反应，形成了人们所说的氢键。氢键比真正的价化学键要弱。它们的能量不超

过正常价键的1/10。要准确描述氢键的形成需要用到量子理论，考虑局部电荷之间的静电作用可以有助于我们很好地理解它。当一个分子上略带正电的H被另一个分子上略带负电的O吸引时，氢键就形成了。这种吸引使一个乙醇中的H和另一个乙醇的O保持了一种相对的既定距离。这种吸引使乙醇结合在一起，在室温下形成液体。乙烷分子之间不存在这种相对较强的吸引。

热是一种动能。热可以扰动分子。乙烷的分子之间没有明显的吸引力。室温下，热引发的运动使乙烷分子四处飞散，于是乙烷就变成了气体。假设你和另一个人挽着手，你会因此朝另一个方向飞起，就像乙烷分子一样；如果你俩手牵得很紧，这时你们还是会在一起，只是会拽着彼此来回晃动，就像乙醇分子一样。

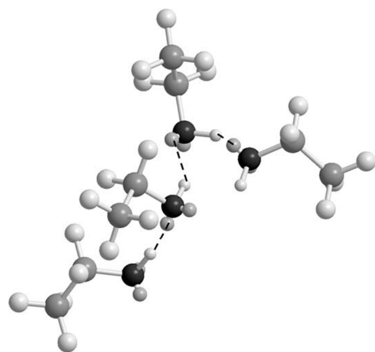


图15.2 四个乙醇分子形成一条链。图中近乎黑色的是氧。氧有两个孤对，另外还跟氢和碳成键。虚线显示的是连接一个乙醇的羟的H与另一个乙醇分子的氧上的孤对的氢键。

图15.2是四个乙醇分子的氢成键后形成的一条链。虚线从一个乙醇分子的OH基开始贯穿另一个乙醇分子的氧里的弧对。弧对含有很大的电子密度，因此略带正电的H被氧的弧对电子吸引。就这样一个乙醇到另一个乙醇形成链。乙醇液体由氢键形成的链组成，它们把分子聚在一起。氢键使乙醇在室温下成为液体，但是氢键能量很弱。这些键一直在被破坏和重建，一般而言，每个乙醇与另一个或多个乙醇之间存在氢键。如果把乙醇加热到一定程度，热引发的扰动使分子打破H-键，四处飞散。热能大到让乙醇分子四散的温度为乙醇的沸点（78ºC）。在这个温度或高于这个温度时，乙醇则为气体。

水形成氢键

回到氢键为什么是生命必需的这个问题上来。水（H_2O）是种很小的分子。它的分子重量跟氧（O_2）、氮（N_2）和甲烷（CH_4）差不多，但氧、氮、甲烷在室温下都是气体。水有一个氧与两个氢成键。跟上面乙醇的情形类似，氧与氢形成价键，但是在O—H价键中，电子是被均等共享的。在水分子中，氧从H处吸走了部分电子密度。水的图示是这样的：$H^{\delta+}—O^{\delta-}—H^{\delta+}$。一个水分子中略带正电的氢被另一个水分子中略带负电的氧所吸引。一个水分子可以形成四个氢键。

图15.3是水中的氢键形成的一个键图。中间的水分子与周围的四个水分子形成了四个氢键。中间水分子的两个羟是氢与其他水分子的两个氧形成的。另外两个水分子的羟与中间的水分子的氧形成了氢键。和图15.3描述不同的是，氢键的形成并不止五个水分子。外围的四个水分子每个都可以与其水分子形成大概四个氢键，最终形成的就是一个氢键网络。

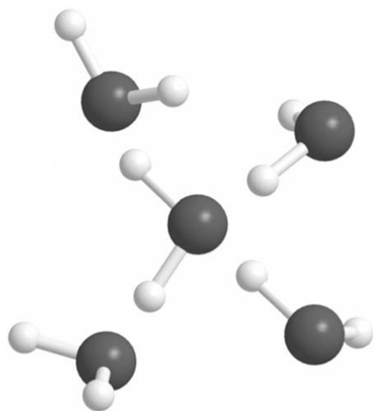


图15.3 中间的水分子与周围的四个水分子形成氢键。中间的水分子的两个羟所含的氢与两个氧成键，中间的水分子的氧则从其他水分子那里接收了两个羟基。

室温下的热能已经足够使水分子之间的氢键不断被打破、不断与其他水分子重建。因此它的氢键网络并不稳定。它在不断地打破重建。经超高速红外线光谱测量，这些氢键重排所需的时间大约为3ps。

生命是以水中的化学物质为基础的。最近送上火星的太空飞船不是为寻找历史生命的迹象，而是寻找历史上液态水存在的迹象。液态水是生命的基础，它是生命存在的充分必要条件。水的惊人特性，是生命化学的基础，这源于其中的氢键网络结构以及这个结构重排的能力。水的属性使它可以容纳生命必须的一系列化学进程。举个例子，蛋白质在水

中折叠。蛋白质是一种极其复杂的大分子，它们涉及我们身体中的大部分化学进程。当蛋白质被其他蛋白质以化学方式生成时，它们的最初组态并不能具有相应的功能。这时它们被称为没有折叠的蛋白质。蛋白质里有些区域可以与水形成氢键，有些区域则更像碳氢化合物，不想与水混在一起。蛋白质会重排自己的结构，也就是折叠，这样亲水（像水）的区域在外面，暴露于水中与水形成氢键，而恐水的一面则在里面，远离水。这种与水做选择性交互的方式是种重要的驱动力，它帮助蛋白质得到发挥功能所需的正确形状。因为水能够轻易地通过形成和打破氢键重组自己的结构，所以它能够适应蛋白质的结构性转变以及其他在生命有机体中发生的化学过程。

水是一种很好的溶剂

水的特性之一是它能够溶解各种化合物。我们之前说过，NaCl溶于水形成Na^{+}和Cl^{-}离子。阳离子被水中略带负电荷的氧包围，阴离子则被水中略带正电的氢包围。盐能够溶解是因为水有能力与两种离子很好地交互。水也能够溶解很多有机化合物。水无法溶解乙烷等碳氢化合物，但是它可以溶解乙醇等有机分子，这些有机分子里具有羟基（—OH）或其他略带电荷以及完全带电的族群。水通过与乙醇中的羟族形成氢键来溶解乙醇。纯的乙醇中乙醇分子相互形成氢键，形成图15.2所示的链。当乙醇被放到水中时，水可以与乙醇的羟形成氢键，把乙醇分子纳入水的氢键网络。伏特加基本就是溶于水的乙醇。相对伏特加而言，葡萄酒则是溶解了较少乙醇的水。葡萄酒里也有大有机分子，这些分子使红酒呈现红色，赋予了所有葡萄酒独特的香味和口感。

乙醇会与氧产生化学反应

葡萄酒长时间暴露在空气中就会“变坏”，形成醋。醋是酒变质后的结果。把葡萄酒变成醋的化学反应其实是一种细菌促成的，这种细菌叫作醋杆菌，它可以在有氧的情况下把乙醇变成乙酸。这个过程包含两个化学反应。化学反应式如下：

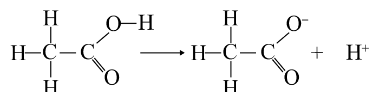


$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$



首先乙醇（CH_3CH_2OH）转化为乙醛（CH_3CHO）和氢气（上面一行），接着两个乙醛分子和一个氧分子（两个氧原子）形成乙酸（CH_3COOH)，也就是醋。乙醇的结构如图15.1所示。乙醛（上半部分）和乙酸（下半部分）的结构如图15.4所示。在乙醛和乙酸中，标为C_1的碳都形成一个甲基。C_1与三个羟原子和碳C_2成键。乙醛的C_2也与一个氢成键，与氧形成双键。一般而言，醛有一个碳与氧形成双键，与氢成键，同时与另一个碳成键。在甲醛（见图14.3）中，C_2没有与另一个碳成键，而是与另一个氢成键。C_2 用三个sp^2轨域与氢的一个2p轨域结合形成三个σ 键，另外一个2p轨域与氧的2p轨域结合形成π键，继而构成双键。如化学反应式上半部分以及图15.1的乙醇结构所示，乙醇通过去掉两个氢原子形成乙醛和H_2分子。两个乙醛分子各从O_2中拾起一个氧原子生成两个乙酸分子（见图15.4的下半部分）。乙酸的C_2与两个氧原子成键。C_2与氧气形成了双键，与羟基—OH中的氧形成单键。

乙酸是一种有机酸，也称为羧酸。—COOH为酸基。酸的最简单定义是一种放入水中会生成氢离子H^+的化学物质。氢氯酸为HCl。跟NaCl一样，HCl入水后形成H^+和Cl^-离子。HCl完全分离为离子。它被称为强酸，因为每个入水的HCl分子都会形成一个H^+离子。H^+与水分子相联系（被水分子溶解）。水分子略带负电的氧被H^+包围。乙酸遇水分离的反应式如下：



—COOH基是种有机酸基。这个基离子化后得到—COO + H^+。这个图示说明负电荷粘到了其中一个氧上。事实上，它是被两个氧共享了，如图15.4所示：

虚线表示包含提供负电荷电子的分子轨域散布于两个氧原子上。可以理解为每个氧原子各有一半负电荷。有机酸溶于水。乙醇溶于水是因为羟中的氧略带负电荷，与水分子形成了氢键。不可分离的乙酸有两个带有局部电荷的氧原子，它们可以跟水形成氢键。可以分离的乙酸有两个氧原子各带一半负电荷，很容易与水形成氢键。

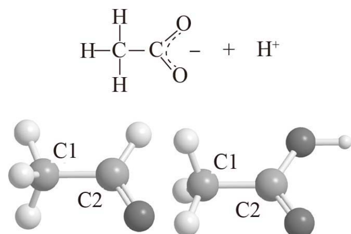


图15.4 乙醛（上半部分）和乙酸（下半部分）。近乎为黑色的球体代表氧。乙醛的C_2碳与C_1、一个氢成键，并与氧形成双键。乙酸的C_2与C_1成键，与氧形成双键，与羟基中的另一个氧形成单键。

乙酸等有机酸都属于弱酸。在水中，只有一小部分乙酸分子会离子化形成H^+和带负电的乙酸根离子。如果一升水里有60（克）乙酸，或者说一夸脱水里放了四茶匙（2盎司）乙酸，那么只有0.4%的乙酸分子会离子化，形成H^+和乙酸根离子。一夸脱水里四茶匙乙酸的浓度就近似于一般醋里的乙酸浓度。醋就是因为有了乙酸才有了爽口的味道。有机酸化学界和生物界都很普遍。每种氨基酸在产生反应形成蛋白质之前都是一种包含有机酸基—COOH的酸。

甲醇具有强毒性

甲醇是最小的醇类分子。乙醇是乙烷中的一个氢被替换成了羟基-OH。甲醇是甲烷中的一个氢原子被一个羟基替代了。摄入适量的乙醇不会造成严重的后果，但甲醇具有重毒性。甲醇也被称作木醇，通常私酒里勾兑的就是它。20ml（毫升）就能致死，15ml可以让人失明。15ml就是一茶匙的量，两茶匙约为一盎司的量。8盎司葡萄酒约含有一盎司乙醇。因此，把葡萄酒里的乙醇替换成甲醇就足以致盲、致死。这真的令人惊异，因为乙醇不过是在甲醇的基础上多了一个甲基（—CH_3）。

有毒的不是甲醇本身，而是甲醇的代谢产物。在人体和其他活的有机物体内，乙醇在一种叫作醇脱氢酶的酶（一种蛋白质，可以促成化学反应）的作用下转化为其他化学物质。在人体内，这些酶存在于肝脏和胃壁上。它们演进变化可能是为了分解消化道里的细菌生成的酒精，或者一些食物的自然成分。乙醇首先被转化成乙醛，之后转化为乙酸，这一点我们之前已经结合图15.4讨论过，图15.4就是这两个分子的结构

图。乙醛和乙酸对人体无害，很容易被清除。更大的醇类分子首先也会转化为醛类，然后再转化为有机酸，它们可以被人体清除，不会造成伤害。可是，醇脱氢酶把甲醇转化成甲醛，接着甲醛又转化成甲酸。甲醛的结构如图14.3所示。甲醛跟乙醛类似，唯一的差别在于乙醛里的碳C_2（见图15.4的上半部分）是与一个氢成键而不是与甲基（图15.4的C_1)成键。甲酸类似于乙酸（见图15.4的下半部分），只是C_2与氢成键，而不与甲基成键。甲醛和甲酸都有毒，甲醛更甚。它们会破坏视网膜和光神经，引起视觉损伤，甚至致盲。甲酸也会导致严重的酸中毒，它会干扰分解碳水化合物的酶。浓度相对较低的甲醛和甲酸以及它们的代谢产物就能致死。

肥皂

我们说过像乙醇这样的醇类以及乙酸这样的有机酸都易溶于水，这是因为有机基包含的氧可以与水形成氢键。相反，乙烷与乙醇类似，但是它并不溶于水，这是因为它不含可以形成氢键的含氧基。乙烷是碳氢化合物，也就是说它只由氢和碳组成。甲烷和乙烷都是气体。从正戊烷（有五个碳）开始，较大的碳氢化合物分子在室温下都是液体。像正戊烷、辛烷（汽油的成分之一）这样较小的液体碳氢化合物都是很稀薄的液体，或者说并不黏稠。

大碳氢化合物包括油和油脂

随着碳的数量增加，液体碳氢化合物变得越来越黏稠。美国大部分地区家庭和企业用的燃料油是碳氢化合物的混合物，一般这些化合物含有的碳在14—20。在室温下，油很容易流动，但是它比汽油更稠。油脂是由真正的大的碳氢化合物组成。它稠到在室温下也不会洒。

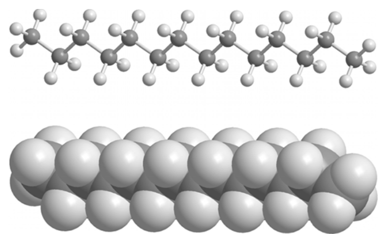


图15.5 正十四烷（$C_{14}H_{30}$）的球—棒模型（上半部分）和空间填充模型（下半部分）。分子有14个碳首尾相连，没有分支。

构成燃料油的碳氢化合物在室温下是液体，但是它们并不溶于水。含有14个碳的分子是燃料油中最轻的组成成分。图15.5是正十四烷。癸烷有10个碳。十四烷在此基础上多了4个碳。n（正）意味着所有的碳彼此相连，没有分支。也就是说每个碳至多与另外两个碳相连。图15.5的上半部分是正十四烷的球—棒模型图。一定要记住分子里围绕在原子周围的电子密度是填充在空间中的。图15.5的下半部分是正十四烷的空间填充模型。

大碳氢化合物分子可以有很多种结构

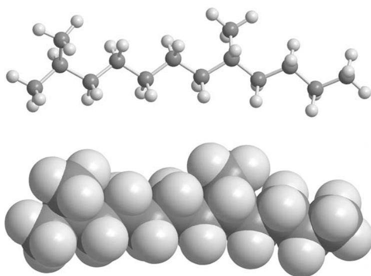


图15.6 2，8-二甲基十二烷（$C_{14}H_{30}$）的球—棒模型（上半部分）和空间填充模型（下半部分）。分子有14个碳。链上有12个碳，两个甲基在左起第二个和第八个碳上形成分支。

许多其他的碳氢化合物分子也有14个碳，它们有分支。图15.6是其中一个这类分子2，8-二甲基十二烷的球—棒模型（上半部分）和空间填充模型（下半部分）。十二烷有12个碳。两个额外的甲基在主链上从左起第二个和第八个碳上形成分支。正十四烷和2，8-二甲基十二烷是结构异构体。它们有相同数量的碳和氢，但没有办法通过绕键旋转合适的角度实现相互转化。正十四烷和2，8-二甲基十二烷有很多构象，也就是说在不改变碳连接方式的情况下，它们可以绕着各种碳—碳单键旋转形成不同的形状。我们已经结合丁烷（见图14.12和图14.13）讨论过机结构异构体和构象的概念。

油和水不相混

燃料油是相对黏稠的液体，不过碳氢分子相互之间的吸引相对较弱。多种尺寸、结构异构体和构象使分子相互纠缠在一起，导致燃料油很黏。把油放在水里，它会漂浮在水面上。如果摇晃一下，一会儿两个就会混在一起。但是，静置一会儿后，油还是会浮在水面上。自己做过油醋沙拉酱的都知道这一点。你把橄榄油、醋和一些水混在一起，摇晃一下，接着静置在一边，橄榄油会再次浮到面上。市面上的橄榄油和醋做的沙拉酱里加了乳化剂防止它们分离。乳化剂跟我们描述的肥皂很相似。我们知道水分子里的氧原子略带负电，被略带正电或至少带局部正电的原子吸引。水分子里的氢略带正电，与带负电的原子或部分带负电的原子相互吸引。碳氢化合物里的碳和氢基本是中性的。因此，水分子之间的吸引力会比它们与油之间的吸引力要强——结果就是油不溶于水。

肥皂分子的结构

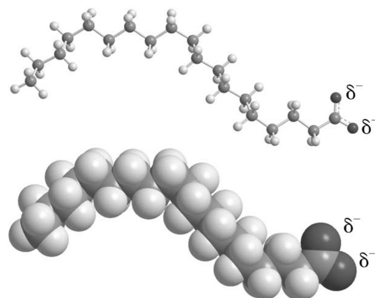
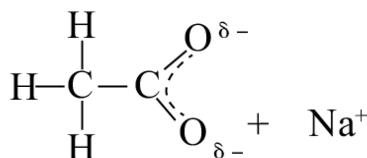


图15.7 十七烷乙酸钠（$C_{18}H_{37}COO^{-}$ Na^{+}）球—棒模型（上半部分）和空间填充模型（下半部分）。分离的钠离子没有显示出来。这个分子有19个碳。链上含有17个碳，后面接了一个乙酸基。δ^{-}表示每个氧（颜色最暗的球）大约带有一半负电。

肥皂能使油溶于水。许多不同的分子被用来当作肥皂或清洁剂。肥皂分子更为正式的名称是表面活性剂。虽然表面活性剂的化学性质和结构相差很大，但它们都有一个共同特性。如果把一部分表面活性剂分子拿出来，它们很容易就溶于水。表面活性剂分子的另一个部分则很容易溶于油或油脂。

正十七烷乙酸钠就是一个例子，图15.7是它的球—棒模型和空间填充模型。正十七烷（n-heptadecane）是一条包含17个碳、没有分支的链。图中这个碳氢部分有一种特定的构象，在这个基础上绕碳—碳键旋转几下就生成了弯曲的形状。图15.5的正十四烷都是反式构象，没有旋转形成扭式构象。大碳氢分子有很多可以相互转换的构象。十七烷本身是燃料油的一个组成部分。

正十七烷碳氢分子附着在乙酸基或乙酸阴离子上。图15.7分子右边最后两个氧和氢原子由酸基组成。对于分离的乙酸来说，阳离子是H＋。这里的阳离子是钠（Na＋），图15.7并没有显示。乙酸钠的图示如下：



乙酸钠是氯化钠（NaCl）一样的钠盐。但这里的氨是有机氨而不是元素阴离子Cl-。和NaCl一样，乙酸钠完全溶于水。

肥皂入水形成胶束

分子正十七烷乙酸钠是由一长串不溶于水的碳氢链和易溶于水的乙酸钠组成。在没有油脂的情况下当你把很多肥皂也就是正十七烷乙酸钠放进水里时会发生什么呢？分子里的碳氢部分讨厌水，所以它们希望避开水。正十七烷是纯碳氢，它们会完全与水分离开来，漂浮在水面上。不过，乙酸钠部分是爱水的。它会分离成乙酸阴离子和钠阳离子，它们都与水分子有很强的相互作用。

表面活性剂分子两个部分通过形成胶束各取所需。胶束是纳米视觉结构，也就是说它们这种结构是纳米级大小。一般胶束是球形或近似球形，不过它们还有很多形状，这取决于表面活性剂和它在水中的集中情况。它们的大小一般在10纳米左右，也就是说直径为一米的一千亿分之一。表面活性剂分子的大小和结构决定了胶束的大小。

图15.8是球形胶束的简图。这些球代表乙酸和表面活性剂分子中其

他带电或亲水的部分。表面活性剂分子的亲水部分通常被称为头基。波浪线代表表面活性剂疏水性的碳氢尾巴。头基易溶于水，形成外部壳层。碳氢尾通过聚在一起形成油纳米滴，是胶束的核心。胶束的形成使肥皂易溶于水。

肥皂溶解油脂

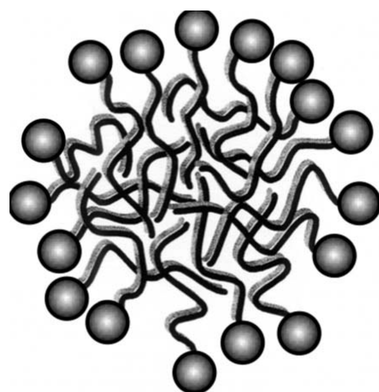


图15.8 球形胶束简图。球代表乙酸阴离子头基。波浪线表示碳氢尾。胶束被与头基形成氢键的水包围。碳氢链团结在一起形成油纳米滴，在头基的保护下避开了水。

现在我们来看看当盘子或手上有油或油脂时会发生什么。在纯水中，碳氢原子在表面时是被水排斥的。但是把肥皂胶束加入水中之后情况就不一样了。胶束中带电的头基与有油的表面接触，头基想要避开油，这就使得胶束打开，把表面活性剂的碳氢尾暴露在油脂面前。表面活性剂的尾巴很乐意嵌入油和油脂中。油碳氢与表面活性剂的尾巴纠缠在一起。在扰动下，一些油的碳氢从油表面离开。表面活性剂的头基把核封闭起来，再次形成胶束。这时一些油和油脂的碳氢已经并入了胶束核当中。图15.9显示的是胶束内部碳氢的隔离。双线表示表面活性剂的碳氢尾，单点线表示油碳氢。油和油脂分子作为油纳米滴的一部分留在了胶束核中。核中增加的碳氢使胶束变得更大。水中更多的表面活性剂分子可以加入胶束把变大的油纳米滴围起来。一个胶束中带电的头基与其他胶束中带电的头基相互排斥，这就防止了油脂凝结形成不溶于水的油脂团。

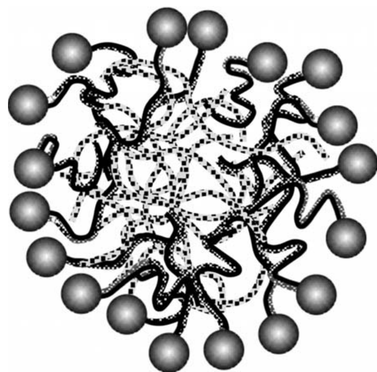


图15.9 肥皂胶束中来自油或油脂的碳氢（点状单线）。

据说早在公元前2800年就有了类似于肥皂的材料。我们现在用的肥皂是化学家于7世纪发明的。虽然，今天我们一直在听说纳米科技即将来临，但纳米级的分子或原子组装其实已经在发挥一些专门的功能。很不可思议的是水里的肥皂就是一个纳米级材料。表面活性剂可以形成纳米大小的胶束把油和油脂封起来。封装有碳氢的胶束能够溶于水，因此我们才能够冲洗掉本来不溶于水的分子。

第十六章
脂肪，主要看双键

本章我们将利用之前的一些概念讨论日常生活中经常被提及的大分子。我们听说过饱和脂肪、不饱和脂肪、反式脂肪以及胆固醇。这些都是什么？它们之间有什么差别？分子结构和健康之间有什么关系？

什么是脂肪分子

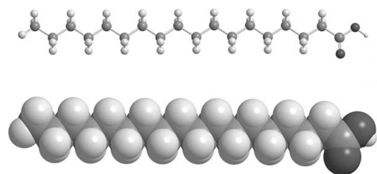


图16.1 硬脂酸的球—棒模型（上半部分）和空间填充模型（下半部分）。硬脂酸有18个碳原子，36个氢原子，2个氧原子。它由含17个碳的碳氢和结尾的酸基，—COOH（右边）构成。

说起脂肪，你可能会想到黄油、猪油、橄榄油或棉花籽油。上述每一种油其实都是不同脂肪的混合物。图16.1是某种具体的脂肪分子。它被称为硬脂酸，有一长串碳氢链，最后跟着一个有机酸基。硬脂酸有18个碳原子。右边结尾处的碳是有机酸基。图15.4下半部分是十四烷，有14个碳的碳氢，是燃料油的成分之一。硬脂酸很像乙酸，只是有17个碳的链附在酸基而不是甲基上，或者说硬脂酸的碳氢链比十四烷更长，结尾跟着一个酸基。基本上脂肪都是一长串碳链，最后跟一个有机酸基。酸基与水形成氢键。我们在第十五章说过乙酸可溶于水是因为酸基和水之间有很强的成键作用。硬脂酸和所有的脂肪都不溶于水，因为它们有一长串碳氢链。虽然酸基与水之间有很强的吸引力（亲水性），但像我们在十五章讨论过的这种长碳氢链并不喜欢水（疏水性）。在脂肪分子里占上风的是这一长串碳氢链部分，所以一般情况下脂肪是不溶于水的。

饱和脂肪和不饱和脂肪

硬脂酸是饱和脂肪。每个碳与一个到两个碳形成单键。碳原子之间不存在双键连接。饱和脂肪的碳原子之间只有单键。

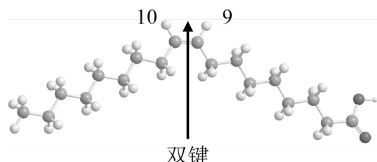


图16.2 油酸的球—棒模型。与图16.1 的硬脂酸一样，油酸有18个碳原子，但是它在从酸基数起第9个和第10个碳之间形成了双键。

图16.2是油酸的球—棒模型。跟硬脂酸一样，油酸也有18个碳原子，一端有酸基。但是它的碳9和10之间形成的是双键，这个计数是从羧酸的碳开始的。油酸是单元不饱和脂肪，说它不饱和是因为它有一个双键。饱和脂肪的碳原子之间没有双键。在硬脂酸中，除了酸基里的碳以外，所有的碳都利用四个sp^3轨域成键。不在硬脂酸分子末端的碳用四个sp^3混成轨域中的两个轨域与相邻的碳形成单键，还有两个与两个氢成键。除了酸里的碳以外，所有的碳与其他碳和氢形成的键都是四面体形的。油酸的碳9和10用三个sp^2混成轨域形成三个σ键，一个与氢形成键，两个与相邻的碳形成键。碳9和10各自利用余下的2p轨域中的一个彼此形成π键。因此碳9和10之间有双键，这些键形成的是一个平面三角形而不是四面体。通过图14.4对比乙烷模型（碳—碳单键）和乙烯模型（碳—碳双键）就可以看出这两个在几何形状上的差别。乙烷中的碳中心是四面体形的，乙烯中的碳是三角形的。油酸有34个氢原子，而硬脂酸有36个。油酸利用两个轨域成键，硬脂酸则用这两个轨域与氢成键。饱和脂肪会尽可能要多个氢原子，也就是说它不会有双键。

脂肪分子的形状

如图16.1所示，硬脂酸是全反式构象。图14.3的丁烷也是全反式组态，绕着其中一个键旋转可以得到扭式构象。除了这里显示的全反式构象外，硬脂酸还有很多其他构象。全反式构象是最为线性的构象，对饱和碳氢和饱和脂肪来说是能量最低的构象。因为饱和脂肪只有碳—碳单键，它们不断在各个构象之间来回转换。图15.7显示了十七烷乙酸非全

反式时的组态。油酸跟硬脂酸不同，它不是自然生成全反式组态的（见图16.2）。在图16.2中，碳8、9和10之间的夹角以及碳9、10和11之间的夹角是120°（三角形）而非109.5°（四面体）。因此，在正常生物情况下，加入一个双键就是绕着一个双键锁定了某个形状。

饱和、单元不饱和以及多元不饱和脂肪

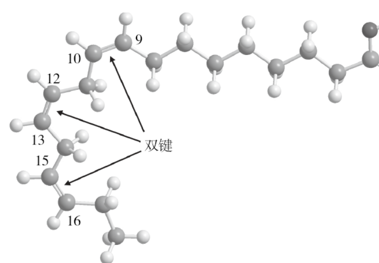


图16.3 α-亚麻酸的球—棒模型，它有18个碳原子，有三个碳—碳双键。

图16.3　是α-亚麻酸的球—棒模型。跟硬脂酸和油酸一样，α-亚麻酸也有18个碳，但它有三个双键。α-亚麻酸被称为是多元不饱和的，这是因为它不止有一个双键。α-亚麻酸中有六个碳原子，即碳9、10、11、12、13、15和16形成的三角形的，如8、9、10三个碳原子之间的角是120°，而非四面体里的109.5°。正常情况下，这些增加的双键使形状更加远离全反式组态。虽然α-亚麻酸有三个双键，与它类似的亚油酸只有两个双键。没有双键的脂肪是饱和脂肪。有一个单键的脂肪是单元不饱和脂肪，有两个或两个以上的是多元不饱和脂肪。

脂肪里的双键很关键

脂肪里有没有双键为什么这么重要？这个问题可以分为两个方面，一方面是关于经化学改性的脂肪，另一方面是关于包含在油以及黄油等里面的没有经过化学加工的脂肪。首先，我们来看看没有经化学改性的脂肪。脂肪与胆固醇水平的上升和下降相关联。

肉豆蔻酸是含14个碳的饱和脂肪，它会使胆固醇显著上升，造成毒性危害，含16个碳的饱和脂肪棕榈酸也被认为会在一定程度上致使胆固

醇上升，而（含18个碳、两个双键的）亚油酸和其他多不饱和脂肪则会使胆固醇水平降低。但有些饱和脂并不会对胆固醇水平造成影响，例如硬脂酸（见图16.1）、油酸等一些单不饱和脂肪（见图16.2）。

各种普通食用油里主要的不饱和与多不饱和脂肪成分的含量各不相同。黄油和椰子油里包含大量肉豆蔻酸和棕榈酸，还有少量亚油酸。橄榄油不含肉豆蔻酸但含有大量棕榈酸，同时它也含有一些亚油酸。芥花油不含肉豆蔻酸，棕榈酸的含量也几乎为零，但它含有大量亚油酸。葡萄籽油、红花油以及葵花籽油（后两种指没有为了适应高温烹饪做过加工的那种，见下文）不含肉豆蔻酸，含少量棕榈酸，但含有很多很多亚油酸。从这些脂肪的组成看，黄油和椰子油会对血液里的胆固醇造成不良影响，橄榄油算得上是中性的，芥花油是有益的，葡萄籽油、红花油和葵花籽油（后两种不用于高温烹饪）对血液胆固醇有很积极的影响。

脂肪的化学改性

对脂肪进行化学改性有以下几方面的原因。不饱和脂肪是有双键的脂肪，双键很容易产生化学反应，不饱和脂肪里的双键可以跟氧产生反应。当这种反应达到明显程度以后，油的味道和口感就变得不好了。这时我们说油有哈喇味。氧气与不饱和脂肪之间的反应速率在有光的情况下会加快。

多元不饱和脂肪有更多双键。因为有更多双键可以与氧产生反应，多元不饱和油更容易产生哈喇味。包含不饱和脂肪的油应该放在冰箱，如果不放冰箱，最好放在阴凉的地方。有些油需要用深色瓶子包装。深色瓶子可以在受到光照的情况下延长油的保质期。几乎完全由饱和脂肪形成的油可以在不放冰箱的情况下保存很久。所以很多油都会经过化学加工减少或消除双键。这样的加工改变了油的物理属性，提高了它们融化和沸腾的温度。这对于烹饪、烘烤食物以及其他加工食物的应用来说是有用的。

部分氢化和氢化脂肪

经过化学改性处理减少或消除双键的油被称为部分氢化或氢化的油。一个碳原子可以形成四个键。在饱和脂肪（没有双键的脂肪）中，除了在尾端的碳外，每个碳都有另外两个碳和两个氢成键。双键消除了两个氢原子。比较硬脂酸（见图16.1）和油酸（见图16.2）就可以看出这一点。油酸中碳9和10之间形成的双键在两个碳中各占用了一个键，在硬脂酸中这两个碳与氢原子形成了键。因此，消除脂肪里的双键就增加了氢原子的个数，我们就说油被氢化了。

脂肪的氢化

双键非常稳定，很难打破。氢化过程中，每个碳中加入了一个氢，碳—碳双键变成了碳—碳单键。这个过程需借助高温、金属催化剂。催化剂是一种可以加速化学反应的物质，不过在这个过程中催化剂不会用完。下面我们来看看脂肪氢化的性质。双键里的一个碳原子与金属成键，从而消除双键。成键以后另一个碳就有了一个未成对的电子。这个碳原子与另外两个碳和一个氢成键。我们知道，碳原子想要形成四个键以得到足够的电子达到氖的闭壳层组态。碳抓取了一个氢原子，另一个碳打破与金属之间的键，抓取另一个氢原子。这样碳—碳双键就转化成了单键，两个氢原子加进了脂肪中。

如果是多元不饱和脂肪，这个过程会在所有或部分双键上重复。如果是所有双键上都发生了，那么多元不饱和脂肪就转化成了饱和脂肪，脂肪被氢化。如果氢化只出现在部分而不是所有双键上，那么脂肪就是部分被氢化。最终，多元不饱和脂肪可能变为单元不饱和脂肪或者依然是多元不饱和脂肪，只是双键的个数变少了。我们可以控制脂肪的氢化程度以使脂肪拥有我们想要的属性，特别是决定它在室温下是液体还是固体，熔点和沸点是多少。

看标签

前面说过，多元不饱和脂肪也可以很有用。它们是自然形成的，葵花籽油和红花籽油都含有很大一部分多元不饱和脂肪。然而，很多品牌的葵花籽油和红花籽油都被部分氢化了，这样它们就可以用于高温烹

饪。看标签里的营养成分可以识别葵花籽油和红花籽油是不是被氢化了。如果标签上写的是每份单元不饱和脂肪的量大于多元不饱和脂肪的量，那么这个油就被部分氢化了。如果这些油没有被部分氢化，那么多元不饱和脂肪的量会显著超过单元不饱和脂肪的量。因此，要想受益于葵花籽和红花籽油中的多元不饱和脂肪，油就不应该被氢化。看一看标签就知道了。

反式脂肪

听起来油的氢化还可以接受，只是有一样不好——反式脂肪，它是一直存在但总被人们容易忽略的一点。什么是反式脂肪？图16.4是油酸的顺式（cis）和反式（trans）几何结构图。两种分子都有18个碳原子和34个氢原子，一个碳—碳双键。原子按照相同的顺序相连。区别在于绕着双键的几何形状。

在顺式构象中，与碳9和10成键的两个氢在分子的同一边。它们之间形成一个夹角指向页面上端。途中的分子的双键是水平的。双键和其中一个氢原子的夹角是120°，因为是用三角形sp^2混成轨域形成σ键。因此，碳9和10与氢形成的键与纵轴成30°角。在顺式分子中，与双键两边的碳9和10相连的两个原子链朝下成一定的角度，和双键垂直的纵轴与它形成30°的夹角。

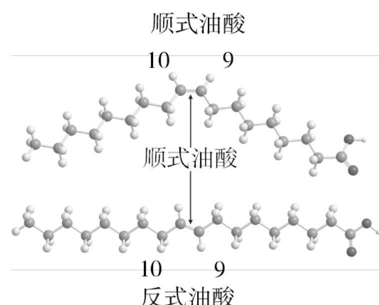


图16.4 顺式油酸和反式油酸。两个都有18个碳，一个双键。但是它们的几何形状并不相同。

在反式构象中，与碳9和10成键的两个氢在分子两边。一个直直地指向页面上端，另一个几乎直直地指向页面底端。与碳9和10成键的两个碳原子链的走向刚好相反，在双键的两边。最终，顺式分子绕着双键

弯曲，而反式分子则与双键在一条直线上。

正常情况下是无法绕着碳—碳双键旋转的，这一点非常重要。图14.13显示的是正丁烷的扭式和反式构象，正丁烷只有单键。绕着单键旋转在室温下就可以办到。因此，在正丁烷的离子中，扭式和反式构象不是固定的。事实上，正丁烷在室温下是液体溶液，它可以在50ps（50万亿分之一秒）内绕着中间的碳—碳单键旋转实现反式和扭式的相互转换，转换的时间相当短。图16.4油酸的顺式和反式构象则是锁定的。在没有高温和催化剂的情况下，它们不会相互转化。

为什么绕着碳—碳单键旋转很简单而绕着双键旋转就不行呢？要理解这一点我们需要再看看碳用来形成碳—碳单键和双键的混成轨域。图14.9显示了乙烷中用来形成碳—碳单键的混成轨域。每个碳利用四个sp^3轨域与其他原子成键。图14.9的中间部分是每个碳上的一个sp^3轨域交叠形成碳—碳单键的图。分别来自两个碳的两个轨域正好互指。旋转其中一个碳并不会改变轨域的交叠。有些组态更受欢迎，这是因为两个碳上的氢想要尽量避开彼此，但分子可以在不改变碳—碳sp^3轨域交叠的情况下很轻易地从一个最受欢迎的组态旋转变成另一个组态。这跟乙烯的情况不同，乙烯有一个碳—碳双键。图14.15显示的是乙烯中用来形成双键的轨域。每个碳用三个sp^2混成轨域与两个氢和另一个碳形成σ键，如图14.15的上半部分所示。每个碳里的三个sp^2轨域是由2s轨域、$2p_x$轨域和$2p_y$轨域的叠加形成的。这些轨域和σ键都在页面所在的平面，也就是xy平面上。这样每个碳里就还剩下一个$2p_z$轨域，这个轨域跟页面所在的平面垂直。如图14.15下半部分所示，两个$2p_z$轨域并排交叠形成π键。如果你可以抓取其中一个碳然后旋转，那你就把$2p_z$轨域旋转到远离z轴靠近xy平面的方向上了。这种旋转会降低两个$2p_z$轨域之间的交叠，打破π键。如图13.9所示，双键比单键强大得多。因此，绕着碳—碳双键旋转需要更多能量，因为只有打破π键才能旋转。这种巨大的能量要求就阻止了旋转。

顺式脂肪是天然的，反式脂肪是化学加工的

包括单元不饱和和多元不饱和的不饱和脂肪在自然中形成的几乎全都是顺式构象。肉类和牛、绵羊、山羊和其他反刍动物的奶里有少量反式脂肪。大量的反式脂肪都出现在氢化的油当中，这是因为化学加工无

法使它100%饱和。未经加工的单元不饱和和多元不饱和植物油只有绕着双键的顺式构象。自然生成的油在氢化时会生成大量反式脂肪。这种从顺式到反式的转变出现在氢化过程中。我们说过碳—碳双键中的一个碳在反应容器中与金属催化剂成键，反应时的温度很高。与催化剂成键以后，碳—碳键就变成了单键，由顺式到反式的旋转就可以发生了。油可以在氢化出现之前打破与催化剂形成的键，这样双键就不会被氢化，而且会再重构。因此，在从催化剂中解放出来之前顺式到反式的旋转就可以发生。如果是这种情况，那么从顺式构象到反式构象的转换不会使双键氢化。加工旨在减少而不是消除双键的数量。但这个过程中还是会有大量的双键从顺式转成反式。其结果是部分氢化的油会包含大量反式脂肪。

反式脂肪有害

反式脂肪已经显示了对健康的许多危害。反式脂肪有害的根本原因在于发展起来的生物系统是应对顺式脂肪的，脂肪的形状非常重要。酶是种可以作为某种化学工厂的蛋白质（大生物分子）。它们能够把脂肪转化成其他有用的分子，并把脂肪分解消除。尽管反式和顺式脂肪的化学式是一样的，对顺式脂肪有效的酶基本上也没办法对反式脂肪产生相同的化学反应，或者说是任何的化学反应。因此，有相同数量的碳、氢和氧，连接方式也一样的两种脂肪在生化上的处理方式会因为它们是反式或顺式而完全不一样。我们的身体还没有进化到可以应对大量反式脂肪的程度。

反式脂肪与心脏疾病息息相关，因为它们会影响血液里的胆固醇水平。反式脂肪对神经系统也有害。髓磷脂是覆盖在神经元外部起保护作用的物质，包含30%的蛋白质和70%的脂肪。其中两种主要的脂肪是油酸（见图16.2和图16.4）以及二十二碳六烯酸（DHA，见下文）。反式脂肪替换了脑细胞膜和髓磷脂里的DHA，也改变了神经元系统中构成信息的电信号，影响了神经元之间的交流。在没有改变化学组成的情况下，分子形状的改变可以把有益的食物变成有害的食物，这真的令人惊奇。

零等于没说

大量证据表明反式脂肪有害健康，因此我们应该避开反式脂肪。消费者保护团体鼓励商家按要求去除快餐店和各种商业食品烹饪用油中的反式脂肪。因为反式脂肪的不良影响，生产者试图不让消费者对反式脂肪的存在有感知。既然大部分人知道部分氢化会形成反式脂肪，一些食品标签的措辞就做了修改，不再说“部分氢化”。更惊诧的是美国政府对0%反式脂肪的定义。如果一份油含的反式脂肪不超过0.5g，政府法规允许食品标签上标示该油含有0%的反式脂肪。假设一汤匙的油含有0.6g反式脂肪，一汤匙等于三茶匙。于是生产者把一份定义为两茶匙，两茶匙里只含有0.4g反式脂肪。通过修改一份的定义，油的反式脂肪成分就成了0%。这种标签标注法在欧洲和其他国家都是不被允许的。将氢化油的摄入量降到最低可以减少你受反式脂肪危害的风险。

ω-3脂肪酸

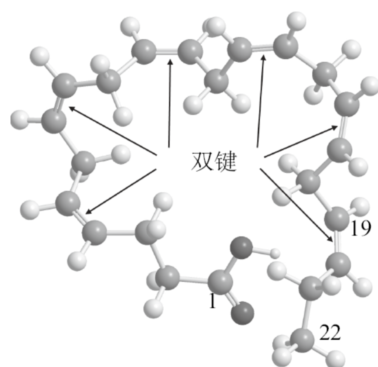


图16.5 二十二碳六烯酸（DHA）的球—棒模型。DHA是种多元不饱和脂肪，有22个碳原子，6个碳—碳双键，全部属于顺式构象。

图16.5　是二十二碳六烯酸（DHA)的球—棒模型。前文提到过DHA是神经元外层重要的组成部分。它有22个碳和6个碳—碳双键，高度不饱和。所有的双键都处于顺式组态。DHA是一类不饱和脂肪酸（脂肪）中的一种，通常我们称这类不饱和脂肪酸为ω-3脂肪酸（omega-3）。这类脂肪本来是对身体有益的。

这类脂肪更合适的名字应该是n-3脂肪酸，n为碳的数量。碳的数量

是从形成羧酸的碳开始数起。羧酸里的碳标记为1，这样绕着DHA的链数，最后一个对着羧酸基的是碳22（见图16.5）。这就是n的数目，是整个链上的碳的数量。碳n-3是整个链长n减去3的碳数。在DHA中，这个数为19，如图16.5所示。如果n-3碳如图所示是双键，那么这个脂肪就是ω-3脂肪酸。图16.3中的α-亚麻酸也是一种ω-3脂肪酸。它有18个碳，n-3是15。如图16.3所示，碳15和16之间有一个双键。

三酰甘油

到目前为止，我们讨论到的脂肪都包含单键。在人体内有一大类脂肪是三个脂肪酸分子绑在一起形成一个分子。我们称这类脂肪为三酰甘油。癸酸是含有10个碳的饱和脂肪。图16.6显示的是癸酸甘油。图中有三个癸酸链，每条链上的第一个碳标为1，最后一个碳标为10。有一条包含A、B和C三个碳的短链。在独立的癸酸中，酸的碳（标为1的）与一个氧形成双键，与一个羟基（—OH）形成单键。在三酰甘油中，羟基的氢被三碳链上的其中一个碳替代。图16.6中，最上面的链与碳A成键，中间的链与碳B成键，最下面的链与碳C成键。癸酸三酰甘油是链长中等的三酰甘油。中链三酰甘油或MCT链上的碳从6个到12个不等。长链三酰甘油（LCT）的链长大于12。

胆固醇

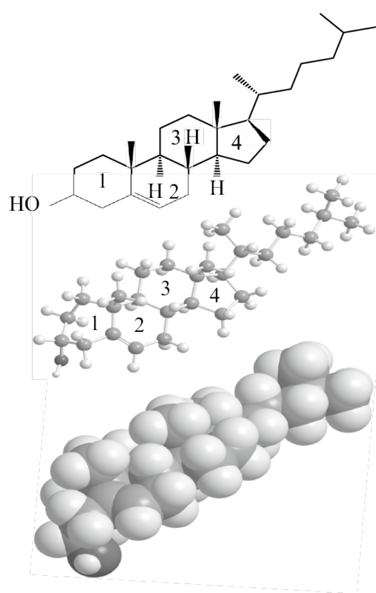


图16.7 胆固醇，上半部分：胆固醇图，中间部分：球—棒模型，下半部分：空间填充模型。胆固醇是一种醇（—OH基），包含标为1—4的四个碳环和一个碳氢链。

说起食物和脂肪，经常会听到有人说吃太多含脂肪的东西不好，因为它会提高你的胆固醇水平。因此，许多人错误地认为胆固醇就是脂肪，认为摄入的脂肪多就意味着吃了很多胆固醇。但事实上，胆固醇并不是脂肪。它其实是一种醇类，从它的后缀ol（胆固醇英文：cholesterol）就可以看出来。ol的后缀意味着分子是一种醇，如乙醇（ethanol）（见图15.1）。胆固醇的结构如图16.7所示。上半部分是胆固醇的图示，中间部分是球—棒模型，下半部分是空间填充模型。醇—OH基在结构图的左边，在球—棒模型和空间填充模型的左下角。这个分子标有四个碳环，从1—4分别做了标记。图中的碳位于各个顶点，每个碳又形成了四个键。只有为解释氢是指向页面所在的平面或位于页面所在的平面外时氢才会被标出来，否则氢不会在图中显示出来。虚线三角形表示指向页面所在平面，实线三角形表示在页面外。如果三角形的末尾没有氢，那么它就是一个甲基：—CH_3。图的上半部分让人很容易看清楚哪些原子是相互连接的，球—棒模型更详细地展示了分子结构的三维图，空间填充模型展示的分子三维结构更具代表性。空间填充模型反映的是大部分电子可能性存在的空间区域。我们有必要记住分子不是球和棒而是围绕原子中心，即带正电的原子核的非定域电子云。

把图16.7的胆固醇结构与前面的任何一个脂肪（脂肪酸）模型做比

较，你会发现胆固醇是一种非常不同于脂肪的分子类型。举例来说，硬脂酸（见图16.1）的空间填充模型跟图16.7的胆固醇空间填充模型很不同。显然，在分子层面，胆固醇跟脂肪酸之间并没有多大关系。可它却经常被人们跟食物里的脂肪联系起来，而且对胆固醇的印象都是负面的。

跟大众看法相反，胆固醇其实是有益的

胆固醇其实是被冤枉的。它是一种非常重要的生物分子。细胞周围包围着细胞膜。细胞里都是产生化学活动支持生命活动的复杂分子机制。在细胞外是大量其他的化学物质，包括氧、盐和大生物分子。负责内外分隔的细胞膜允许某些分子进出细胞，有些则只能待在细胞里面或外面。这些细胞膜的主要组成成分是磷脂。磷脂包含两个碳氢链，一般是16个碳长，一端与包含正电荷和负电荷的头基结构相连。头基的电荷使它们具有高度的亲水性（与水相吸引）。碳氢链具有很高的疏水性（与水相斥）。细胞被水包围，里面也包含大量的水。带电的头基想要进入水中，二碳氢尾想要避开水。为满足亲水的带电头基和疏水的二碳氢尾的需求，磷脂有两层，如图16.8所示。

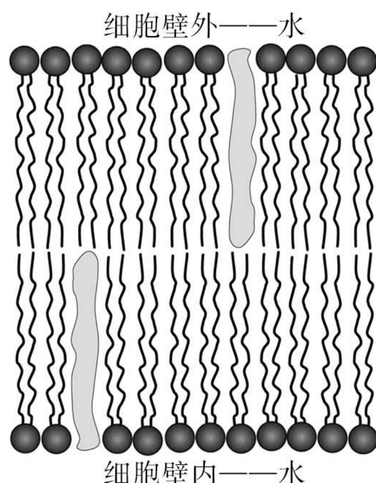


图16.8 包含两个胆固醇分子的磷脂的部分双层膜示意图。头基（球）带有电荷，因而想进入水中。双层膜的形成使碳氢尾避开水。胆固醇的羟在水界面上。

这个图显示的是一部分磷脂的双层分子膜，这个膜把细胞完全包围

封闭起来。球是带电的头基，波浪线代表碳氢链。实际的细胞膜比图16.8要复杂得多。这个膜包含大量蛋白质，这些蛋白质都有具体的功能，比如，允许某些离子或者分子进入细胞，同时把另一些分子或离子挡在外面。

除磷脂外，细胞膜的主要组成部分是胆固醇。胆固醇占细胞膜的30%。图16.8用两个胆固醇分子代替了磷脂中的两个胆固醇。胆固醇很重要，因为它控制了双层的力学属性。没有胆固醇，细胞膜就无法发挥功能。因此，胆固醇很重要，而且我们从食物中摄入的胆固醇非常有限。如果你把身体里所有的胆固醇都消除了，那你就要死了。

胆固醇造成的问题

胆固醇的问题不在于你吃的时候摄入了它，而是它在身体里是起什么作用。胆固醇给健康带来的不良影响与脂肪有关，但并不是因为胆固醇是脂肪或者因为脂肪酸可能含有胆固醇。胆固醇在血流中移动伴随着很多大生物分子聚合物，我们称为脂蛋白。它们由磷脂、脂肪、胆固醇等大蛋白和其他分子构成。脂蛋白至少可以分成两类：低密度脂蛋白（LDL)和高密度脂蛋白（HDL)。它们的形状像鸡蛋，直径大约为200Å（200×10^{-10}m）。这些粒子的体积大概为5000000Å^3。而胆固醇分子的体积大概为200Å^3。因此，LDL或HDL粒子比胆固醇分子大25000倍，它们在血流中运载很多胆固醇分子。相对LDL大量高出HDL与冠状动脉疾病和动脉粥样硬化正相关。这个原理不是很清楚，但是LDL携带胆固醇使动脉里形成有害的存积，而HDL就不会。相比HDL来说，LDL过高（高LDL-HDL比）是饱和脂肪甚至是反式脂肪造成的。饱和脂肪提高了LDL水平。反式脂肪不仅会提高LDL水平，也会降低HDL水平，使问题加剧。因此，摄入脂肪是有影响的，但并不是因为脂肪多的食物含有胆固醇。真正产生影响的是我们吃的脂肪的性质。油最好是含有很高的多元不饱和脂肪，没有被加工生成大量的反式脂肪。

在第十四章中，我们讨论过碳—碳单键和双键。用于形成分子轨域的混合原子的类型很明显。在这一章中，我们以脂肪为例来描述看似很细微的分子成键细节，例如，单键vs双键、双键的数量以及双键的顺式vs反式结构，但这些在生物学中发挥了重要作用。双键的几何形状可能真的是件生死攸关的事情。

第十七章
温室气体

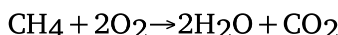
本章我们来看看发电厂燃烧煤、石油或天然气生成能量时会发生什么。重点是为什么在生产一个单位能量时煤比石油生成更多温室气体，也就是二氧化碳，而石油又比天然气生成的更多。另外，二氧化碳之所以是温室气体，是因为黑体辐射和量子能级这些最基本的量子力学现象。

燃烧化石燃料产生的二氧化碳

第十五章讨论了怎么把氧加入乙醇中使葡萄酒（乙醇）变成醋（乙酸）。出现这种情况时，我们说乙醇被乙酸氧化了。氧化是一种化学过程，它可以有很多形式，但就乙醇变成乙酸来说，基本就是增加氧。这个过程是由生物酶推进的。乙烷或燃料油等碳氢可以被氧化。但是碳氢是非常稳定的分子。只有在高温下它们才能被氧化。燃烧化石燃料就是氧化的过程。这个过程需要加热，但是一旦氧化开始，化学键的破裂和新分子的形成会释放多余的热（热能）以使整个过程持续下去。

燃烧甲烷：天然气

首先，我们来看看燃烧甲烷（天然气）的情况。图14.1显示了甲烷的一种模型。甲烷（CH_4）与氧反应生成水（H_2O）和二氧化碳（CO_2）。这个反应可以这样表示：



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$$

这个化学等式显示甲烷的一个分子会与两个氧分子反应生成两个水分子和一个二氧化碳分子。箭头从反应物指向生成物。这种反应被称作是平衡的，因为左右两边碳、氢和氧原子的数量相同。在化学反应中，

原子的结合构成分子的变化，但是每种原子的数量从未改变。实际上还有一个产物是热能。打破C—H甲烷需要能量。当O—H键和C—O键形成时能量又被释放，生成物形成。更多可用能量（也被称为自由能）在成键形成水和二氧化碳的过程中被释放，这个可用能量超过了用于打破甲烷键需要的能量。最终燃烧甲烷释放的能量可以用来烧水煮饭或驱动蒸汽涡轮机发电。

什么是温室气体

甲烷是很好的燃料，但是它会产生温室气体CO_2。什么是温室气体？养花和土豆的温室是一种允许许多阳光透进来的建筑。现在这类建筑多是利用阳光可以穿透的塑料搭建。这样就有大量的阳光倾泻进来。阳光照射到温室里的物体上时大部分被吸收，转化成热。你可能对这种效应有亲身体验，比如，阳光透过车窗照到黑色或深色座椅上时，座椅会发烫，黑色的方向盘可能烫到不敢碰。我们结合图9.1讨论过，热的物体会散发黑体辐射，也就是有很多颜色的光。物体越热，光的频率越高。阳光温度很高，散发大量可见光（见图9.1）。黑色的座椅经阳光烤晒后并不是那么烫，它发出来的是低频率（长波）的黑体辐射。这种长波长的光属于电磁波谱的红外线部分。在温室中，阳光使室内温度提升，但因此释放出来的红外黑体辐射无法穿透塑料或玻璃。因此，从太阳那吸收来的热就困在温室里了，即使外面的温度很低，里面依然十分暖和。

二氧化碳（水蒸气和其他一些气体）使大气层成了笼罩整个地球的温室。大量能量以太阳光的形式进入地球。阳光使地球表面受热，一些热能变成红外线黑体辐射再次反射。大气主要由氧气（O_2）和氮气（N_2）组成。这些气体都可以被光谱里的可见光和红外部分穿透。如果大气仅仅由氧气和氮气组成，温暖的地球表面释放的黑体辐射就会立刻回到太空。地球会比现在要冷，并且很可能不适合人类生存与繁衍。实际上，大气中还包含其他气体。大气的组成大约为78%的氮、21%的氧、0.9%的氩和0.038%的二氧化碳。此外，空气中还有少量其他气体和不同量的水蒸气。空气中的CO_2含量很少，但是非常重要。CO_2可以被可见光穿透，但是它会吸收红外线（下文会讲到为什么CO_2吸收红外线的主要波长、成为严重的温室气体）。CO_2允许阳光散落到地球表

面，但它会吸收部分黑体辐射，防止其逃逸到太空。

确实有大量红外线黑体辐射逃逸到太空。但这是个很微妙的平衡。阳光提高地球的温度，而释放到太空的黑体辐射使地球温度降低。空气中的CO_2吸收红外线降低冷却作用。空气中的CO_2过少就会有过多热能辐射到太空，地球温度过低；太多的话逃出去的热能又太少，CO_2把热滞留在大气里，地球温度会过高。

今天空气中的CO_2浓度为0.038%或380ppm（ppm，体积的计量单位，百万分之一）。2000年CO_2的浓度为368ppm，1970年为325ppm，1960年为316ppm。这些数据是在夏威夷的冒纳罗亚（Mauna Loa）火山测量到的结果。从困在冰层里的空气看，1832年空气中CO_2的浓度为284ppm。CO_2的浓度发展趋势显而易见，也有大量科学研究明白无误地证明，大气中CO_2的浓度因为人类活动而增加了。让空气中的CO_2增加的一个主要推手就是化石燃料的燃烧，当然，砍光雨林等活动也有影响。如果大气中的CO_2浓度持续上升会怎样？金星就是个极端的例子：它的大气层CO_2含量超过90%，温度接近480°C（900°F）。

燃烧化石燃料会产生二氧化碳

我们看过甲烷燃烧的化学等式（甲烷与氧反应），这个化学反应生成CO_2。前面说过，燃料油是长度从14个到20个碳不等的各种长链氨氢的混合。以碳14分子，十四烷为例。十四烷的分子式为$C_{14}H_{30}$。燃烧十四烷的化学等式如下：



$$C_{14}H_{30}+21.5O_2 \longrightarrow 14CO_2+15H_2O$$

十四烷油30个H原子，它们形成了15个水分子，每个分子里有两个H原子。它还有14个C原子，分别进入了14个二氧化碳分子当中。生成14个CO_2和15个H_2O需要43个氧原子，或者21.5个O_2分子。这是等式左边出现21.5个O_2的原因。请注意在甲烷燃烧的等式中，生成的水分子是二氧化碳分子的两倍。燃烧十四烷时生成的水分子和二氧化碳分子数量相当。这一点很重要。

除了天然气（甲烷）和油（长链碳氢）外，另一种化石燃料是煤

炭。在理想情况下，炭是纯碳。现实中并不是这样，但在这里我们姑且这么看。燃烧炭的化学等式如下：



跟十四烷的燃烧不同，煤炭的燃烧产物并没有水，只有CO_2。燃烧碳氢时，碳—碳键和碳—氢键必须被打破，这就需要能量。打破后碳—氧键和氧—氢键形成，生成CO_2和水，带来能量。煤炭也有必须被打破的键，那就是碳—碳键。一开始我们把煤炭当作石墨，也就是纯碳。我们想比较一下燃烧每种化石燃料能带来的能量和温室气体CO_2。石墨由于很难引燃，并不会被拿来当燃料，但是它良好的化学结构使它成为一个很好的例子。

能量的产生和形成的CO_2的量

首先，我们来看一下燃烧化石燃料的理想情况（忽略燃料不纯以及大量能量丢失在发电厂这些事实）。后面我们会讨论真正的燃料产生的实际能量。燃烧化石燃料的三个化学等式如下：







在天然气燃烧的第一个和第三个等式中，反应生成了一个CO_2。在燃料油（十四烷）模型中，反应生成了14个CO_2。我们想要判断的是每产生一个CO_2的同时有多少能量形成。使用热力学是可以计算出每次反应形成的最大可用能量（自由能）的。假设与甲烷（气体）、十四烷（液体）、石墨（固体）的反应是在室温下发生的。当然，燃烧燃料最初需要加热，但我们考虑的是一些冷却到室温下的情况。在天然气的反应中，我们只取燃烧一个碳原子形成的能量；在石墨的反应中，我们把燃烧一个十四烷产生的能量除以14，得到每生成一个二氧化碳所形成的能量。

结果如下：

甲烷（天然气）每产生一个CO_2生成1.4×10^{-18}J自由能

十四烷（燃料油）每产生一个CO_2生成1.1×10^{-18}J自由能

石墨（煤炭）每产生一个CO_2生成0.7×10^{-18}J自由能

由此可见从煤炭中得到相同的能量会释放的二氧化碳（温室气体）是天然气的两倍。要得到相同的能量，燃烧煤炭生成的二氧化碳是燃烧燃料油生成的二氧化碳的1.6倍。燃料油生成的二氧化碳又是天然气的1.3倍。

燃烧真正的化石燃料

除了煤炭以外，其他的数据都是准确的。每单位的无烟煤、沥青煤、次烟煤和褐煤等不同类型的煤生成的能量是不一样的，它们的平均碳含量也是不一样的。即使是同一种煤，能量含量和碳含量也会不同。举个例子，沥青煤是美国最多的一种煤。它的碳含量从45%至86%不等，而且它的能量含量的平均波动在±20%。上文以石墨为例给出的计算值结果与沥青煤能量的中等范围相当。天然气除了含甲烷（CH_4）以外，还可能含20%的碳氢气体乙烷（C_2H_6）、丙烷（C_3H_8）和丁烷（C_4H_{10}）。这种混合基本不会影响每生成一个CO_2带来的能量，结果与用纯甲烷计算得到的值一样。各种长链液态碳氢混合的油也是如此。

发电时实际产生的CO_2量

化石燃料的能量含量并没有考虑进电厂的效率，也就是燃料的能量向电的转化。发电厂的效率虽因设计和年限不同而存在差别，但使用各种化石燃料时的效率是相似的。一般高效率在30%～40%。这就是说大约只有40%的燃料能量转化成了电能。此外，输电线中的损耗接近7%。因此，如果在没考虑输电线损耗时一个电厂的效率为38%，那么在我们家里化石燃料能量转化为可用电能的效率大约为35%。

为了理解这句话的意思，我们来计算一下100W的灯泡一天亮24小时，就这样亮一年会形成多少CO_2。1W就是J/s（焦耳/秒）。一年就是

3.2×10^7秒。所以一年下来，100瓦特的灯泡会消耗3.2×10^9J能量。在天然气中，每产生1.4×10^{-18}J能量会生成一个CO_2。要得到3.2×10^9J能量，我们会产生$3.2\times10^9/1.4\times10^{-18}=2.3\times10^{27}$个$CO_2$分子。这是在完美效率的情况下。假设整体效率为35%，产生的CO_2分子个数将达6.4×10^{27}个。6.02×10^{23}个CO_2分子重44g。所以产生的CO_2的重量为5×10^5g或1000磅。使用天然气发电的话，一个100瓦特的灯泡亮上一年会向大气中排放1000磅的CO_2。如果燃烧煤，这个数字会是2000磅，或者说是一吨。这相当于一辆小型轿车的重量。这传达的首个信息是要我们记得随手关灯。你7×24小时开着的电脑会用掉200～300瓦的电。所以，如果你的电是一个燃煤发电厂送出来的，每年你用电脑就向大气排放了2～3吨CO_2。第二条信息就是我们使用的电器的效率以及我们选择什么样的化石燃料非常重要。相比一个100W的普通灯泡，一只紧凑型荧光灯发出同样多的光只需要25W能量。所以由天然气发电厂供电的紧凑型荧光灯亮一年会生成250磅CO_2，而一个由煤炭发电厂供电的普通灯泡会生成2000磅CO_2。

CO_2是温室气体是因为量子力学

为什么CO_2是温室气体是个严重问题？换句话说，为什么它会滞留大气中的热量？为什么水蒸气是比CO_2更糟糕的温室气体？水蒸气的量取决于蒸发和水的凝结。地球上有大量水的存储，也就是海洋。水从海洋蒸发进入大气，同时雨、露、雪等变化又消除了空气中的水分。人类对空气中水的含量没有什么影响，不过如果地球持续变暖，大气中的水蒸气会增加。额外的水蒸气会放大增加的CO_2带来的影响，使温室变暖情况更糟。水蒸气是种很强的温室气体。不过，我们可以通过改变使用的能源资源和利用效率来影响空气中的CO_2含量。CO_2和水蒸气都是严重的温室气体，原因来自量子力学理论。

地球的黑体光谱

在第四章和第九章中我们谈到了黑体辐射。图9.1显示了表面温度达6000℃的太阳的黑体辐射光谱。黑体释放的能量很多在可见光范围，主要集中在紫外线部分和接近红外线的部分。发热物体释放的光的颜色取

决于这个物体的温度。越热的物体发出的波长越短。显然，地球温度比太阳低多了。虽说如此，它也是一个黑体辐射释放体。它释放的波长非常长（很低的能量光子）。这些光中有一部分被冰和其他具有高反射性表面的物体反射到太空中。不过大部分还是转化成了热量，使地球变暖。地球的黑体释放把它从太阳那儿得来的部分能量返回到太空。

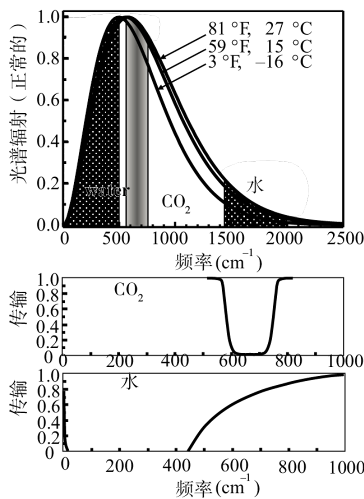


图17.1 上半部分：三种温度（实线)下计算出的黑体光谱。阴影区的光谱部分是被大气中的二氧化碳和水显著吸收的部分。中间部分和下半部分：在0～1000cm-1范围内严重被水和二氧化碳吸收的光谱。注意图上半部分的比例差。

图17.1的上半部分是三种温度下计算出来的地球的黑体光谱。这三条曲线被归一化了，也就是说它们的振幅经过调整都有一个15℃（59ºF）的最大值，以此作为地球表面的平均温度；27℃（81ºF）是热带地区的表面温度；-16℃（3ºF）是副极地带的表面温度。虽然曲线有些变化，但基本上它们很相似。在讨论CO_2的影响时，这些差异并不重要。

吸收地球的黑体辐射

图17.1的下面两个波谱（注意他们的频率范围不同于上面部分的波谱）显示的是长波长区域里，红外线辐射通过CO_2和水在大气中传播。传播为1表示所有的光都穿过了大气，传播为0表示没有光通过大气。这些光谱因为是在不同地区测量的而有些不同。图中显示的是具有代表性

的光谱。此外，大量细节的结构（峰和谷）在这里略去了，特别是水的光谱。这些曲线是为了显示在地球的黑体光谱中严重被CO_2和水吸收的红外线的基本特性。阴影区表示吸收。水在1750cm^{-1}左右也有很强的吸收力，图中打上了阴影。红外线被吸收使部分地球的黑体释放辐射无法回到太空。没有大气的吸收功能，地球的温度会低很多。

由黑体光谱和吸收光谱的阴影区可看到二氧化碳这么重要的原因。水基本可以吸收一切波长长于500cm^{-1}的东西。图17.1的中间部分和下半部分两个光谱显示在水的吸收作用不是那么强的时候二氧化碳有很强的吸收能力。如图17.1所示，不论在什么样的温度下，二氧化碳吸收范围都接近地球黑体放射光谱的顶点。因此，CO_2的强吸收作用出现在非常重要的光谱范围，在这个范围下大气中的其他成分，特别是水基本没有吸收力。CO_2光谱（见图17.1的中间部分）显示在光谱的中间部分，接近667cm^{-1}的地方，光的传播几乎为零。不过随着CO_2浓度的提高，强吸收力范围逐步扩大，现在为数不多的能传播的光谱部分到后来将根本无法经大气传播到太空。其结果就是CO_2在水没有吸收力的黑体辐射顶点附近有很强的吸收力，大气中的CO_2增加会困住更多黑体辐射，从而导致地球变暖。

为什么CO_2在现在的区域有强吸收力

我们看到CO_2在接近地球黑体放射顶点的地方有强吸收力，CO_2浓度的增加会对地球的温度产生严重影响。但是为什么CO_2在以667cm^{-1}为中心的范围内吸收红外线？第八章到第十一章讨论了盒子里的粒子、氢原子和其他原子的能级。第十二章和第十四章讨论了分子轨域和与之相关的能级。所有这些讨论关注的是与电子相关的能级。我们从分子轨域的角度阐释了把原子聚在一起形成分子键的性质。我们没有讨论原子成键形成分子时的运动。

图12.1显示的是氢分子H_2的势能曲线。这个曲线显示了氢原子核相距不同距离时的能量。键长就是能量最小时的间距。但是键并不是固定的。如果用经典力学来思考，键是有两个质量也就是原子的弹簧，两端各有一个氢原子。弹簧可以被拉伸也可以被压缩。在经典力学体系中，如果你拉伸弹簧然后放手，质量会来回晃动，弹簧会被拉伸和压缩。经典振荡器的质量会沿着既定轨迹来回振动（振荡）。根据量子理论，我

们立刻会对量子振荡有既定轨迹表示怀疑。这种轨迹的存在意味着我们准确地知道粒子的位置和动量。这种原子成键形成分子的情形与海森堡不确定性原则相悖。

图17.2是CO_2的球—棒模型，同时也反映了它可能的振动运动。CO_2是线性的，两个氧原子与中间的碳形成双键。CO_2有四种不同的振动运动，也称振动模式。键可以伸缩也可以弯曲。键用弹簧表示。为了解这些模式的特性，我们描述运动的时候就把他们当作经典力学中由弹簧相连的两个球。

CO_2的振动模式

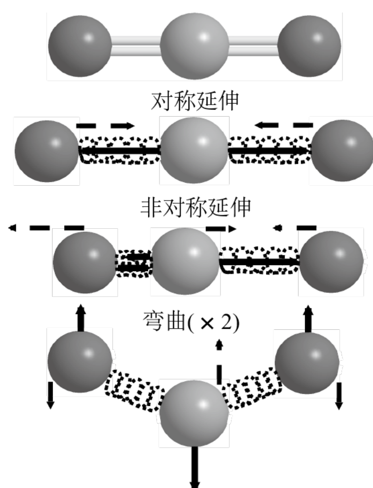


图17.2 上半部分：CO_2的球—棒模型。下半部分：分子可能经历的三种不同振动运动。弯曲模式有两种：图示的是一种，另一种与之相似，只是原子进入页面所在的平面或移出页面所在平面。

在对称的伸展中，中间的碳是不动的。如图17.2中实线箭头所示，两个氧朝远离碳的方向运动，从而拉伸弹簧。接着两个氧原子往回朝中间的碳运动、压缩弹簧，如图中的虚线所示。在经典力学的球—弹簧系统中，这种运动会不断重复，因此质量的位置会来回振荡。振荡的频率取决于质量和弹簧的力量。在不对称拉伸模式下，两个氧原子向右运动。右边的氧压缩弹簧，左边的氧拉伸弹簧。振动并不会改变分子的位置。因为两个氧原子都朝右运动，碳移到了左边以使分子保持在同样的位置。当氧移到右边时碳移到了左边，因此所有质量的平均位置，也就

是质量中心是不变的。运动由图中的实线箭头表示。如图17.2中虚线箭头所示，后来每个原子的方向又跟之前的相反。

这些对称和不对称的拉伸仍然使三个原子在同一条直线上。在弯曲模式下，两个氧原子上移、碳下移。这使质量的中心在同一个地方。当碳上移时，两个氧原子下移。除了图17.2显示的弯曲模式外，还有第二种弯曲模式。图中显示的是原子在页面所在平面的移动。第二种弯曲模式是一样的，只是原子移入页面所在的平面或移除页面所在平面。

量子振动的能级不连续

在经典力学中，由弹簧连接球形成的振荡器的能级是连续的。想一下对称拉伸。两个完美的弹簧连接了三个球，把它们放在没有摩擦力的桌面上，周围也没有空气阻力。如果你抓起两端的球以相同力量拉伸弹簧然后放手，那么球会进入对称拉伸模式。因为弹簧是完美的，桌面没有摩擦力，也没有空气阻力（在现实生活中这些都是不可能的），这种振荡会永远持续下去。振荡的周期或频率跟你把弹簧拉多远没关系。这个周期取决于弹簧的力量和质量。如果你的拉力不大，球就缓慢运动，它们的平均动能会很小。如果你的拉力很大，球就快速运动，它们的平均动能会很大。振荡的球和弹簧系统的能量是连续的。能量的大小取决于你拉伸弹簧的力度。

分子并不真的是球和弹簧。它们是由化学键相连的原子。量子系统没有连续的一系列能量，它们的振动能级是不连续的。能量的量子化相当于第八章讨论的盒子里的粒子问题。1971年，格哈德·赫茨贝格（Gerhard Herzberg，1904—1999）因为“研究分子，特别是自由基的电子结构和几何结构的贡献”荣获诺贝尔化学奖。赫茨贝格判定分子结构的研究很大程度上是以他对分子振动光谱的解释为基础。

经典力学中短柄墙球的能量是连续的，但量子墙球（盒子里的粒子）的能量是有能级的。图17.3显示的是分子振动模式的可能曲线，跟图12.1的内容一样，只是这里也给出了前几个量子化的振动能级。同盒子里的粒子一样，最低的能级n＝0的能量不为零。

量子化振动的能量

振动能级的最简模型中，能量为：

$$E = h\nu(n + 1/2)$$

式中，h是普朗克常量；v是振动频率；n是量子数，可以取0、1、2等值，n＝0时，能量为1/2hv。n＝1时，能量为3/2hv。因此，最低能级和第一个激发振动级之间的能量差为1/2hv。在这个模型中，所有的能级均等分布，间隔为hv。随着量子数的增加，实际上分子的能级会靠得越来越近。为达到我们的目的，我们只考虑最低能级和第一个激发能级之间的间距。

CO_2弯曲模式吸收地球核体光谱的峰值

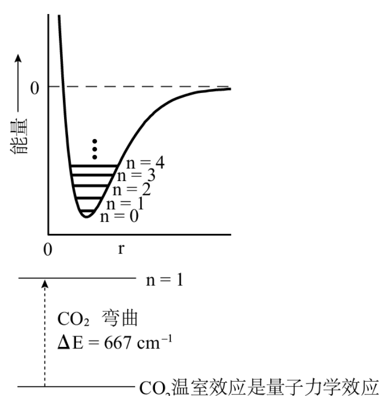


图17.3 上半部分：关于能量的键长函数，其中的振动有量子级。图中仅显示了前面几个能级。下：CO_2弯曲模式下的最低振动能级（n＝0）和第一激发能级（n＝1）（见图17.2）。这个跃迁（箭头）会吸收地球的黑体辐射（见图17.1）。

图17.3的下半部分显示的是两个振动能级。在两级间距之间的能量中的光被吸收，如图虚线箭头所示。能量差ΔE＝hv＝ch/λ，测量被吸收的光的频率（v）或波长（λ）就可以得到振动器的频率。如图17.3所示，二氧化碳弯曲模式下ΔE＝667cm^{-1}。两个弯曲模式下的频率相同，这是因为它们只是弯曲的方向不一样。我们可以用能量ΔE除以ch，从而用波数（cm^{-1}）表示能量或频率。被CO_2弯曲模式吸收的光的频率几乎

正好在地球黑体光谱的顶点处。让化学键弯曲比拉伸它更容易（耗费的能量更少）。二氧化碳的对称和不对称拉伸的频率更高。两种形式的拉伸都不会显著促进二氧化碳对地球黑体辐射的吸收。

CO_2温室气体反映的是量子效应

本质上CO_2助推温室效应和全球变暖是种量子力学现象。首先，在燃烧天然气、石油和煤炭的过程中键的打破和重组是由给出分子轨域概念的量子力学决定的，分子轨域决定了键的强弱。键的强弱决定了每生成一个CO_2可以释放多少能量。从更基础的层面说，地球释放的黑体光谱的形状是由量子效应决定的。第四章和第九章已经讨论过黑体辐射了。普朗克对黑体光谱形状及其与发热物体温度之间的关系做了解释。CO_2的吸收出现在以677cm^{-1}为中心的范围内是分子量化振动能级带来的结果，纯粹是量子效应。CO_2弯曲模式从量化的$n = 0$到$n = 1$的振动跃迁是在地球黑体光谱的关键频率上实现的。虽然大规模的发电厂、小汽车、卡车、飞机以及烧毁热带雨林等活动会产生温室气体CO_2，但真正产生温室效应的是CO_2和地球红外线黑体辐射之间的量子力学交互。

第十八章
芳香族分子

第十三章和第十四章讨论了双键，在第十六章中我们看到双键从根本上决定了脂肪的生物属性。多元不饱和脂肪等脂肪分子有多个双键，但这些双键总是被很多单键隔开。举个例子，图16.5显示的是DHA的球—棒模型，这个多元不饱和脂肪有六个双键。如图16.5所示，每个双键之间隔着两个单键。本章中我们会看到双键没有被单键隔开产生的各种影响。量子力学显示苯和其他“芳香”分子的成键特性可以用来解释金属的导电性以及第十九章要讨论的金属、半导体和绝缘体之间的差别。要理解芳香分子和金属的导电性，我们有必要先讨论一下分子轨域的特性，许多原子里的相同原子轨域交互形成了MO。

苯：芳香族分子的原型

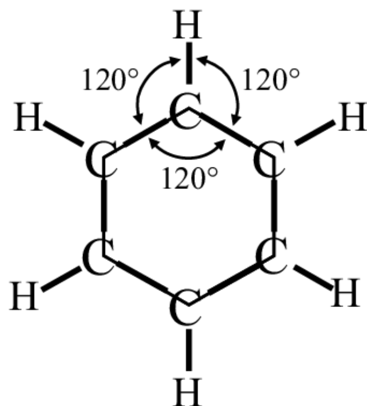


图18.1 苯C_6H_6的几何图。苯的结构是个平面图形，而且是完美的六边形。

图18.1显示的是苯的结构图，它由两个碳原子和六个氢原子组成。实验表明苯是个完美的六边形，所有的碳原子和氢原子都在同一平面上。碳原子和离它最近的两个原子形成的键之间的夹角正好是120°，氢与碳的键和这个碳与它相邻的另一个碳的键之间的夹角为120°。任何一

个碳形成的三个键都可以形成一个平面三角形，这意味着它们是碳中的sp^2混成原子轨域形成的。这样每个碳还剩一个没有用的2p轨域，我们称为$2p_Z$轨域，这个轨域穿过页面所在的平面。我们知道碳总是形成四个键。这里碳只与三个其他原子形成了三个键。$2p_Z$轨域必须用来形成一个π双键，那它在分子的哪个位置呢？

双键去哪儿了

图18.2 是两种可能的双键结构。两种结构中，每个碳都形成了四个键。碳与一个氢和临近的两个碳形成三个σ键。每个碳也与邻近的碳形成双键。图的右边和左边基本一样，只是双键的位置不同。

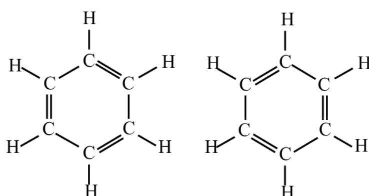


图18.2 苯双键的两种可能组态。两种组态下，每个碳都形成了四个键。

图18.2关于苯的成键的描绘有两点错误。第十四章关于双键的讨论中表格14.1显示碳—碳双键键长明显比单键键长要短。乙烯（双键）和乙烷（单键）的键长分别为13.5Å和1.54Å。如果苯既有双键又有单键，那么它的碳—碳键键长应该有长有短。但实验得出的结论是苯是完美的六边形，所有的碳—碳键长都相等。

忽略图中隐含的不等键长，两幅图哪幅正确呢，是右边还是左边？没理由去偏向任何一边。早期的解释是键在图右和图左的两种状态下来回跳转。据说这种跳转是为了形成一种平均结构。这个想法比较接近现实，不过真相藏在形成的分子轨域的性质里，许多其他类型的系统也是如此。

派（π）键离域

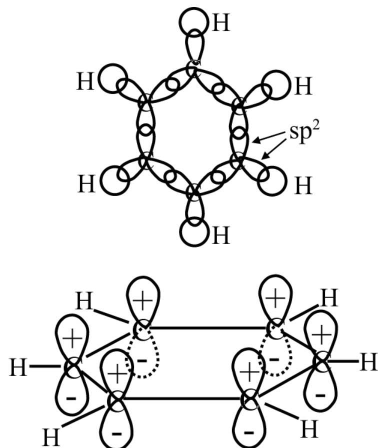


图18.3 上半部分：苯的σ成键。每个碳利用位于xy平面的三个sp^2轨域形成三个键。每个碳有一个p_z轨域与苯环所在平面垂直。下半部分：碳p_z轨域的正负波瓣位于苯环所在平面的上面和下面。为方便演示，图中的键长被放大，p_z波瓣则画得很小。相邻p_z轨域的波瓣相交叠。

图18.3是形成苯分子轨域的原子轨域图。最上面的部分是形成σ键的原子混成轨域。每个碳拿出三个sp^2混成轨域与一个氢、两个邻近的碳原子形成三个σ键。这样每个碳里还剩下一个p轨域。图18.3的上半部分假设原子所在的平面（页面所在的平面）是xy面。每个碳都还剩一个没用过的p_Z轨域，穿过页面所在的平面。图18.3的下半部分显示的就是这些轨域。p_Z轨域的正负波瓣分别位于环形所在平面的上面和下面。图中为了显示得更清楚，碳之间的键被放大，p_Z轨域的宽度被缩小。事实上p_Z轨域是相交叠的，图14.15的比例图显示得更清楚。

六个p_Z原子轨域结合形成分子轨域。在不违反泡利原则的情况下，这六个原子轨域最多包含十二个电子。六个原子轨域叠加形成六个分子轨域，这些分子轨域最多也只能包含十二个电子。MO不与某个特定的原子或特定的原子对相联系。这些分子轨域覆盖了整个六碳系统。

我们结合图12.6讨论过氢分子，当时我们发现两个原子轨域形成两个分子轨域，一个是成键MO，另一个是反成键MO。第十三章讨论了F_2、O_2和N_2等更大的双原子分子。它们的每个原子上有三个p轨域，一共六个原子轨域，这些轨域形成六个π MO，三个成键MO，三个反成键MO（见图13.5）。有些双原子π MO是简并的，也就是说它们的能量相同。

成键、反成键分子轨域

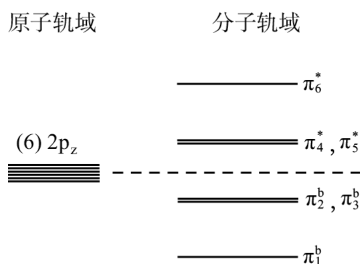


图18.4 左边：苯的六个碳原子分别位于六个$2p_z$轨域。这些轨域能量相同，如图所示，代表它们的六条线相距很近。右边：六个pz轨域形成六个π 分子轨域，包括三个成键（b）MO、三个反成键（*）MO。

如图18.4所示，苯的六个p_Z原子轨域形成三个成键MO、三个反成键MO。每个碳有一个$2p_Z$轨域，这六个轨域的能量相同。图18.4的左边六条线相隔很近就说明了这一点。这些轨域形成六个MO，它们的能级如图18.4的右边部分所示。其中的三个MO的能量低于p_Z原子轨域的能量。这些被称为成键MO。还有三个MO的能量大于原子轨域能量。这些被称为反成键MO。图18.5是这些成键、反成键能级，六个分别来自不同碳的电子被放到了合适的能级中。我们遵循泡利原则把电子放到最低能级。泡利原则（见第十一章）下一个轨域最多只能承载两个电子，且两个电子的自旋态应该相反（一个向上一个向下）。前两个电子进入最低能量MO。次之的两个MO能量相同，如图18.4所示这两条线之间的距离非常小。这两个MO中各有两个电子。这三个MO被六个电子填满，它们都是π 成键MO。π 反成键MO是空的。

碳—碳键级是1.5

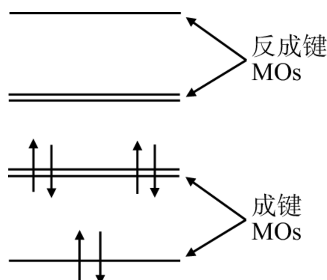


图18.5 苯的π分子轨域能级，遵循泡利原

子，六个电子尽z可能被放到合适的最低能级的MO中。

图18.5中，六个碳的p_z电子占了三个π 成键MO。因此，六个电子共享了三个π 键。在这三个π 键之外还有σ键把每个碳和相邻的两个碳连起来。最终每个碳与其他碳之间有1.5个键。六个碳原子共享的三个π 键在其中贡献了半个键。这些碳原子之间的键比一个碳—碳单键更短、更强健，但比一个完全的双键稍微弱一点。π 成键使分子完全在一个平面上。把苯环扭转一下使其不在一个平面就减少了p_z轨域之间的交叠，提高了能量。图18.6是苯的化学结构图。每个顶点就是一个碳。氢原子在由碳延伸出的每条线的末端。圆圈代表离域π 电子系统。

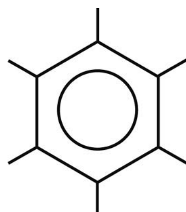


图18.6 苯的化学结构图。顶点代表碳原子，由碳延伸出的每条线的末端为氢原子。圆圈表示离域π 分子轨域。

许多分子的碳环都有离域π 成键。另一个例子是萘，如图18.7所示。萘有10个碳原子形成两个分别含六个原子的环，此外含有八个氢原子。图中的两个圆圈表示离域π分子轨域。跟苯一样，萘结构也在同一平面上，每个碳与相邻的碳之间有1.5个键。

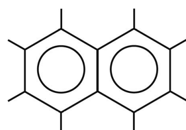


图18.7 萘的化学结构图。萘有十个碳、八个氢。圆圈代表离域π分子轨域。

苯的离域派（π）分子轨域

苯、萘等类似的分子被称作芳香族分子，它们有各种甜香。萘就是樟脑丸，有一种特别的香气。香水包含更复杂的芳香分子，里面有各种像苯一样的环，还有其他代替氢原子的化学基。分子结构的微小变动就可以使香味改变，这也是香水的香味各不相同的原因。

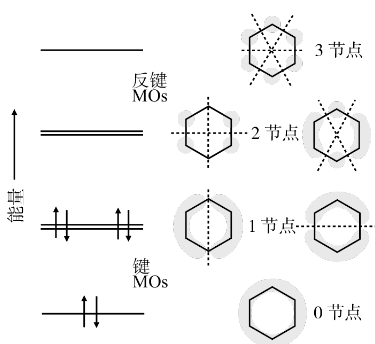


图18.8 苯的π分子轨域能级和相应MO的形状。波节数随着能量的增加而增加。波节数相同的MO有相同的能量。

第八章讨论了盒子里的粒子问题。图8.4和图8.6显示了盒子里的粒子的波函数和能级。最低能级的相应波函数没有波节。能态次之的相应波函数上有一个波节，再往上一层级的相应波函有两个波节，以此类推。波节处波函数经过零点，在这一点上找到电子的可能性为零。盒子里的粒子是个一维问题。波节就是一个点。在第十章中，我们讨论了氢原子的波函数和能级。图10.2到图10.6显示了氢原子在1s、2s和3s态下的波函数。氢原子波函数是三维的。最低能态（1s）没有波节，次之的能态（2s）的波函数有一个波节，再往上一级的（3s）波函数有两个波节。这些波节都是三维表面，在这些面上找到电子的可能性为零。

苯的πMO上波节数也随着能量的增加而增加。图18.8是苯的πMO结构图。阴影区域是πMO上具有高电子密度的区域（找到电子的可能性高）。

这些三维电子云扩展到页面所在平面的上面和下面，它们没有明显的边界。图中也显示了被6个p_z电子填满的最低能量成键MO的能级图。最低能量MO没有波节。次之的能量上有两种状态。这两个MO有一个波节。这一个没有波节和两个有一个波节的MO都是成键MO。下一个能量上也有两层。这些MO有两个波节。最高能量MO有三个波节。这两个有两个波节的MO和有三个波节的MO都是反成键MO。

把图18.8中的最低能量MO和最高能量MO做个对比就明白为什么前者是成键MO，后者是反成键MO了。最低成键MO的电子密度都在碳之间。最高反成键MO的波节都在碳之间，因此这个MO上的电子不会在碳之间。虽然这两个成键MO的能量大于最低能量的成键MO，但它们还是与最低能量MO一起促成了碳原子之间的成键。这两个成键MO上各有一

个波节。左边的一个MO把电子密度放在了左边的碳之间和右边的碳之间。右边的一个MO则把电子密度放在了上面三个碳之间和下面三个碳之间。虽然有波节，这些MO还是与最低能级MO相结合形成了三个π键，这些π键由六个碳共享。两个简并反成键MO各有两个波节。左边的一个反成键MO显然没有参与成键，因为它没有把电子放在任何碳之间的位置。右边的一个则把电子密度放在两对碳之间，但左边的与右边的结合并没有导致键的形成。

芳香分子吸收的光

通过量子理论，芳香分子的分子轨域、形状和大小都可以计算出来。通过对比试验结果测试量子计算结果的方式有很多种。其中最有用的一种是利用光谱学测量被分子吸收的光的波长（颜色）。这里我们以萘为例。

图18.7是萘的结构图，它有十个碳原子。每个碳原子都含有一个电子的p_z轨域形成离域π电子系统。另外三个碳价电子则被用来形成σ键。十个p_z原子轨域形成π系统就意味着形成了十个分子轨域，其中五个是成键MO，五个是反成键MO。萘的MO都不是简并的，每个MO的能量都不同。图18.9是萘的π MO能级简图。左边是π能级，十个π电子填满了五个成键MO。反成键MO中没有电子。

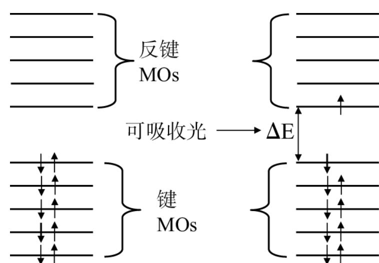


图18.9 萘的π分子轨域能级图。一共有五个成键MO、五个反成键MO。左边是被十个p电子填满的五个成键MO。右边显示的是吸收光以后成键电子能量增加进入反成键MO。

图18.9的右边是光吸收效应。因为能级是量子化的，只有具有某些能量的光可以被分子吸收。图中ΔE是能够被吸收的能量最低的光。设想一下如果光照射在萘分子上会是什么情况，先从能量低到无法被分子吸收的光开始。光的能量$E = hv$，h是普朗克常量，v是频率。起初，

$\Delta E > h\nu$，最高占据分子轨域（HOMO）和最低占据分子轨域（LUMO）之间的能量差大于打下来的光的能量。因此，这些光通过了采样分子，没有被吸收。现在，我们开始把光的能量逐步调高（从红到蓝）。$h\nu = \Delta E$时，光被吸收，通过样本分子的光减少可以说明这一点。电子被激发从HOMO转到LUMO。如图18.9的右边所示，激发时一个电子位于HOMO，一个电子位于LUMO。在图18.9的左边，两个电子都在HOMO中，LUMO中没有电子。从HOMO到LUMO是一种最低能量的迁移。如图18.9所示，成键MO之间的距离比HOMO和LUMO之间的距离更近。但是电子不能被激发到从一个被填满的成键MO中移到另一个被填满的成键MO。如果要把一个电子从一个成键MO移到另一个成键MO，有一个MO中就会有三个电子。这违反了泡利原则。在光吸收试验中，光的颜色由红变蓝（由低能量变成高能量），第一个被吸收的颜色（波长）等于能量ΔE。ΔE可以通过量子力学来计算。ΔE取决于分子的结构和形成分子轨域的原子轨域之间的相互作用。通过对比，当光变得越来越蓝时被吸收的能量更高的光的波长，我们可以对量子计算的结果做进一步的测试。能量更高的光之所以可以被吸收是因为光可以把HOMO的电子转移到高于LUMO的能级中。吸收的能量更高时，HOMO中被激发的电子移到高于LUMO两级的能级中，以此类推。

把萘当作盒子里的粒子问题

利用现代量子理论和计算机，我们可以非常精准地计算萘的结构。键长和键的夹角可以由理论得出。举个例子，键长的计算可以精确到0.001nm，也就是1纳米的千分之一。光会被吸收的频率也可以相当精确地计算出来。计算用到电子的质量、数量以及原子核的电荷，既包含σ成键，也包含π　　成键。如前所述，π电子不在一个两个碳中心的定域内，它们是非定域的，散布于整个分子的碳框架。萘吸收的最低能量，也就是从HOMO到LUMO的能量是在320nm的频率，位于光谱的紫外线部分。

我们可以粗略地计算一下，假设π电子是盒子里的粒子。第八章详细讨论了盒子里的粒子问题。我们把HOMO到LUMO的跃迁看作盒子里的粒子从$n = 1$转到$n = 2$级（见图8.7）的跃迁，这样我们就可以利用图8.7下的公式来计算。在这种迁移中我们得出：

$$\Delta E=\frac{3h^2}{8mL^2}$$

其中，h是普朗克常量；m是电子的质量；L是盒子的长度。假设L＝0.51nm，也就是说萘的碳结构横跨的距离是0.51nm，那么：

$$\Delta E=\frac{3\times(6.6\times10^{-34})^2}{8\times(9.1\times10^{-31})\times(0.8\times10^{-9})^2}=6.9\times10^{-19}(J)$$

两边同时除以h就可以把这个能量转化为频率，得到 $v=1.04\times10^{15}$Hz。会被吸收的光的波长$\lambda=2.87\times10^{-7}$m＝287nm。这个波长比真正的吸收波长更靠近紫外线高能量的部分，但离观测到的值并不远。

盒子里的粒子的计算显示，如果质量相当于电子的粒子在萘这么大的盒子里，那么首先被吸收的光在紫外线范围内。把盒子里的粒子套用到萘上得到合理准确的结果多少有些偶然性。就算我们想建一个关于萘的盒子里的粒子模型，这个盒子也应该是二维或三维的，而不是一维的。这样的计算得到的结果存在明显的误差。不过准确的量子理论计算是可以得出分子结构被吸收的光的频率的。如果氢被氟取代，量子理论也可以准确地预测萘吸收的光的频率与氟萘吸收的光的频率有多大差别。

第十九章
金属、绝缘体和半导体

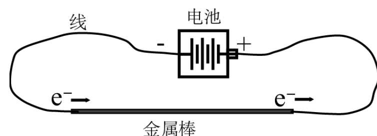


图19.1 假设图中为钠金属棒，棒的两端用电线与电池相连。带负电的电子从金属棒中流出进入电池正极，从电池负极流出的电子回到金属棒中。

图19.1是连接电池的金属棒。本章我们以钠金属为例进行讨论，不过这个棒可以是任何金属。电池的正极把电子从金属棒中拉出来。电子从金属棒流入电池。

为了防止金属棒产生正电荷把电子拉回、阻止电子流动，金属棒必须与电池的负极相连。

电子从电池的负极进入金属棒，使棒没有极性，也就是说棒没有电荷。除了用金属棒外，电子也可以流过手电筒灯泡里的细金属丝。电子流过细丝使丝发热，形成黑体辐射，发出的光属于光谱的可见光部分。

金属

把金属的分子轨域变成非定域

电子怎样在金属里移动？金属和绝缘体之间的差别是什么？什么是半导体？为什么金属在电子流过之后会发热？什么是超导性？要回答前三个问题，我们会把离域分子轨域的讨论从苯、萘（见第十八章）等芳香族分子扩展至肉眼可见的金属和其他材料的MO。要回答最后两个问题，我们会进一步讨论构成金属的原子做热振动对金属里的电子运动的影响。

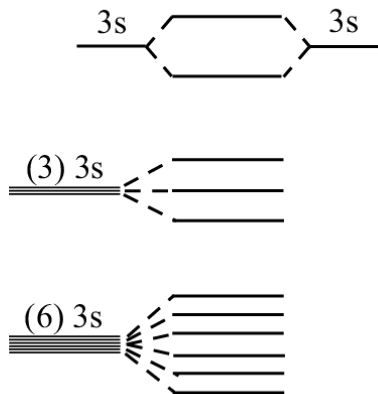


图19.2 上半部分：两个钠的3s原子轨域相互作用形成两个分子轨域，一个能量较低（成键），一个能量较高（反成键）。中间部分：三个3s原子轨域相互作用形成三个MO。下半部分：六个3s原子轨域相互作用形成六个MO。

第十章讨论了氢分子，在这一章我们看到两个氢原子轨域结合形成两个分子轨域，一个是成键分子轨域，另一个是反成键分子轨域。苯中六个碳分别贡献一个p_z原子轨域结合形成六个MO，三个为成键MO、三个为反成键MO。萘中有十个p_z原子轨域结合形成十个MO，五个为成键MO、五个为反成键MO。上述各例中，MO都是跨整个分子的。第十一章讨论了量元素周期表，在这一章我们说钠（Na）是金属，因为相较氖的闭壳层组态，它多了一个电子：3s。Na很乐意放弃一个电子形成盐，如食盐NaCl。NaCl在水中分解成Na^+和Cl^-。我们说过固体的Na是种金属，可以导电。现在我们可以知道原因了。

首先想一下两个钠原子的3s轨域，它们相邻并且相互作用。钠里的3s电子是价电子，会参与成键。图19.2的上半部分是两个结合形成MO的3s原子轨域的能级。其中一个MO的能量低于原子轨域，属于成键MO。另一个MO能量高于原子轨域，是反成键MO。图19.2的中间部分表示三个原子轨域会形成三个MO。图19.2的下半部分显示了六个相互作用的钠原子的情况。这六个3s原子轨域结合形成六个MO，三个是成键MO、三个是反成键MO。

每个Na有一个3s电子，它会帮助填满MO。有六个Na原子的系统需要六个电子填满MO。每个MO可以有两个自旋相反（一个箭头向上、一个箭头向下）的电子。因此，三个最低能量的MO，也就是成键MO会被六个电子填充。三个能量更高的MO则没有电子。

现在我们来考虑一下有大量相互作用的钠原子的情况。假设有一个图19.1那样的金属棒，由钠原子组成，长10cm，直径为1mm。在这个大小下，金属棒包含的Na原子的个数$N = 2 \times 10^{21}$。也就是说包含20亿万亿个原子。这20亿万亿个3s原子轨域结合形成20亿万亿个分子轨域。跟苯或萘一样，我们可以认为钠棒的MO覆盖了整个系统，也就是整个金属。

一片金属有大量叫作带的MO能级

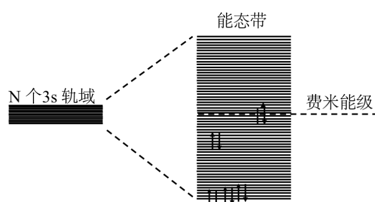


图19.3 一块钠金属里有N个原子。每个原子的3s轨域里有一个电子，图中左边间距很小的线代表3s轨域。它们的能量都一样。这N个3s原子轨域相互作用形成N个分子轨域，能级如图的右边所示。MO能级相距很近，能量基本上就是一个连续的能态带。费米能级（Fermi level)标出的是被填满的能量最高的分子轨域。

图19.3是这个系统的能级。每个钠原子都在3s原子轨域有一个电子。在原子之间没有相互作用的情况下，所有这些原子轨域的能量相同，图19.3的左边间距很小的一堆线代表的是能量相同的原子能级。为了显示有很多原子级，这些线被摊开了，但它们的能量都是一样的。当原子相互作用时，N个原子轨域形成N个MO。跟我们之前在分子里看到的一样，这些MO的能量并不相同。有些MO的能量低于原子轨域的能量，有些则比原子轨域的能量要高。图19.3的右边摊开但有小间隙的线代表的就是这些MO能级。图19.3的MO的能级与图18.8、图18.9和图19.2里的能级一样，只是这里的能级更多，间距更小。这些能级被称作能态带。

量子理论显示能态带的宽度，也就是最高能量MO与最低能量MO之间的差是一对相互作用的钠原子形成的MO的能量分裂（见图19.2的上半部分）的几倍。在20亿万亿个Na原子的例子中，一个相对较窄的能量范围内有这么多能级。其结果就是这些能级近得使能量基本在这个带里

是连续的。

放进电子

N个钠原子里每个都有一个3s电子。我们要把这N个电子拿出来放到合适的MO中，跟我们在第十二、第十三章对小分子做的以及图18.8和图18.9展示的一样。这些钠金属离域MO跟其他轨域没什么两样，也要遵循第十一章讨论过的放电子三法则：最低能量优先，一个轨域必须有成对自旋电子的话不应超过两个（泡利不相容原则），必要的情况下电子才会成对自旋（洪德法则）。图19.3是放电子图。第一个电子进入最低能级。第二个电子进入同一个能级，只是自旋相反，也就是两个电子一个箭头向上、一个箭头向下。第三个电子无法再进入最低能级，因为这会违背泡利原则。因此，它进入最低能级的上一级。第四个电子与第三个电子在同一能级，成对自旋。流程就是这样，一直到所有的N个电子都进入MO为止。

费米能级

一共有N个MO能级、N个电子。但两个电子可以进入同一能级。因此，只有下半部分的能级带会被填满。这跟苯（见图18.8）和萘（见图18.9）的情况一样，只有下半部分MO被填满了。在被填满的能级中，最高的那个轨域被称作费米能级，以恩利克·费米（Enrico Fermi，1901—1945）的名字命名。费米是物理学家，研究领域众多，包括金属等固体的理论、核反应理论，等等。他的研究推动了核能的发展。1938年，因为“对中子辐照生成的新放射性元素存在性的展示以及慢速中子引起的核反应的相关发现”，费米获得诺贝尔物理学奖。下面我们将会看到费米能级的重要性。

费米能级是在绝对温度为零时被填满的最高能级MO。这个温度是0°K，[K是温度单位开尔文（Kelvin）]。K的一度等于摄氏度的一度，只是K的度数从绝对0°K开始。0° K等于-273°C或-459ºF。我们已经简要讨论过在水等分子系统中热是怎么让分子四处蹿动的。第十五章指出水的热运动使水分子之间的氢键被打破。随着温度下降，热（热能）越来

越少，原子和分子的运动减少。绝对0° K，也就是0°K是指没有热推动原子和分子运动的温度。费米能级其实就是在0°K时被填满的MO的最高能级。

电子怎么在金属中运动

如图19.1所示，电子从金属棒的一端进入，从另一端流出。这是可能的，因为电子位于覆盖整块金属的非定域MO中。但是，量子理论显示如果所有的电子都在费米能级下面的MO中，那么电子不会朝特定的方向运动。真正的金属是三维的，但在这里我们一次只考虑一个维度。在金属棒连上电池以后，MO的电子会一直运动。虽然电子是用量子理论的波函数来描述的，但是电子是有动能的。因此，计算电子的速度是可能的。我们可以把位于一些MO中的电子想象成向右移动，一些能量相同的MO的电子向左运动。如图19.3所示，所有的MO被填满以后就没有净电子流了，这是因为向右移动和向左移动的电子数相等，不管你选哪个方向，电子往这个方向移动的可能性和往相对方向移动的可能性一样大。

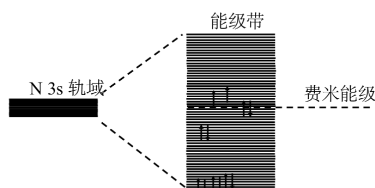


图19.4 钠金属3s能级带简图，图19.3也显示过，但这里还显示了连接上电池产生的影响。这个影响就是一些电子会被放到没有电池也存在的费米能级之上的能级，把填满的MO里的电子移到空的MO中。图中在费米能级之上的箭头表示的就是这些电子。

不过，当图19.1的金属棒连到电池上时，情况就不一样了。金属棒的一端连接电池的正极、另一端连接负极。这种连接改变了电子的感觉。没有电池，电子感受到的是Na原子核的正电和其他电子的负电。任何一个位于金属棒中间的电子不会觉得左右有什么差别。但有了电池就有了额外的影响，电池使整个金属棒形成了电场。电子被吸引到带正电的一端，并与带负电的一端相斥。这个效应将改变整个系统，使得一些电子位于费米能级之上的能级，这些能级只有在有电池时才存在（见图19.4）。系统的电子态发生了改变，朝金属棒正极移动的电子超过了朝

负极方向移动的电子。

量子理论表明，要使金属导电就需要在费米能级之上有电子。因为只有各能级之间的能量差极其小，给金属棒加上一点点电压、形成一点点电场就足以把一些电子放到费米能级之上的能级。这样就有电子流过金属棒了。从负极进入的电子替代了离开金属棒正极的电子。如果电场更大（电压更高），更多的电子会在零电场的费米能级之上，电流就更大。关于导电性的详细量子理论指出即便是在绝对零度下，只要有电场就会有电流。后面我们会看到这并不适用于半导体，并且在0° K以上的温度会干扰金属的导电性。

绝缘体

绝缘体不导电是因为带被填满了

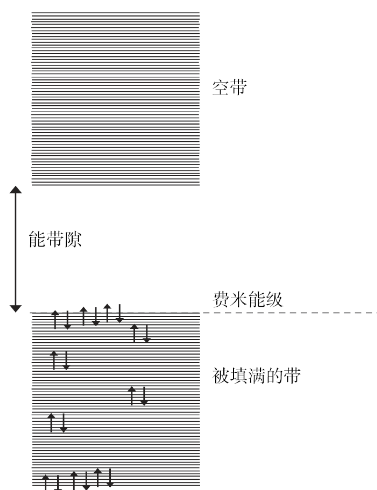


图19.5 绝缘体带结构简图。带被填满了，每个MO里都有两个电子。在更高的能级还有一个空的带。

即便在0° K金属也容易导电，这是因为电子只填满了部分能态带，如图19.3和图19.4所示。很小的电场（电压）都可以使电子进入费米能级之上的能级。绝缘体是指在任何温度下都不导电的材料，例如，玻璃、塑料等。图19.5是绝缘体的能态带结构图。在钠金属中，3s电子是价电子。价带只有一半被填满了。绝缘体的电子共享把电子壳层都填完

整了，如很像玻璃的石英（SiO_2，二氧化硅）。石英晶体里的各种作用形成跟金属里一样的能态带，也有非定域MO。但是，它的价带是被完全填满的。因为MO有N个，电子有2N个，所以每个MO里有两个电子。因此，从最低能级到最高能级的所有MO都有两个电子。图19.5中，带上从下到上都有箭头就表示整个带都被填满了。可以把这个被填满的带跟图19.3被填满一半的钠金属的带相比较。

绝缘体的带隙很大

更高能量的原子轨域是空的，这些轨域会形成MO。但是再没有电子可以放进这些MO里了。因此，下一个能量更高的带完全是空的。填满的带的顶部和没有填满的带的底部之间的能量差被称作带隙。费米能级是填满的带的顶。

我们在上文中已经利用量子理论详细讨论过导电性的问题，导电需要能量在费米能级以上的MO里存在电子。整块金属有了电场（与电池或者其他电压源相连）以后，非定域态的性质就转变了。金属中的带只填满了一半，能级之间的间隙极其小，有了电场以后，有些电子就会位于零磁场的费米能级之上的能级，这样电子就流动于金属中。在绝缘体中，费米能级之上的一级是空带。带隙很大，金属有了磁场之后也无法把电子送到空带中。因此，让绝缘体拥有电场并不足以使它具有导电性。

另一个可能性是热能会激发电子离开被填满的带进入空带。然而绝缘体的带隙能量远大于热能。随着温度的升高，热能增加。但是绝缘体的带隙太大，即使把绝缘体加热到足以破坏它的地步，它获得的热能还是不足以激发电子从填满的带移向空带。其结果就是施加电场不能改变能态使它导电，热能也无法激发电子。因此，绝缘体不导电。

半导体

半导体的带隙很小

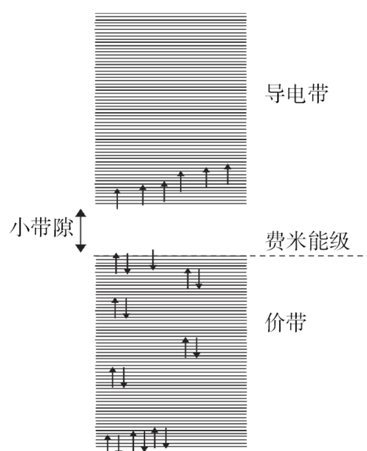


图19.6 半导体带结构图。价带基本被填满。进入下一个带的能量差相对较小。一些电子被激发进入了费米能级之上的导电带。

半导体跟绝缘体很像，只是它的带隙更小。图19.6是半导体的带隙结构图。硅（Si）等半导体有足够的电子填满价键。温度为0° K时没有激发热能的电子，所有的电子在价带里都是成对的。费米能级是被填满的价带（valence band）的顶。因此，在0° K时，硅是绝缘体。不过硅和其他半导体的带隙很小。室温下就有足够的热能可以激发一些电子，使它们进入费米能级以上的带。热能存在于半导体原子的运动中。图19.6显示了电子在热能的激发下越过费米能级进入下一带的场景。因为有电子位于费米能级以上的带，所以硅等半导体可以导电。位于导带（conduction band）里的电子被称作导电电子。

半导体的导电性不如金属，这是因为它们的导电电子比金属要少得多。金属中没有带隙，很多电子很轻易地就到了费米能级之上的带。半导体有带隙，但带隙很小，热能可以激发一些电子，使它们进入费米能级之上的导电带。随着半导体温度的升高，能运载电流的导电电子越来越少。在一定的低温下，半导体成了绝缘体。半导体和绝缘体的唯一区别就是带隙的大小。电脑芯片主要是由硅半导体制成的，如果温度很低，电脑就不会工作了。电脑和卫星的电子设备必须注意保暖，否则它们就会停止运转。

热能影响金属的导电性

半导体要形成导电电子，热能是必需的。热能也会明显影响金属的

导电性，但它不是金属形成导电电子的必要条件。金属线连接上电池以后会有电子朝正极移动。当电子离开金属线以后，会有从电池负极进入的电子前来补充。电流（电子）通过金属线使线的温度升高。电炉子或取暖器里的加热器件在有大量电流通过时温度就升得很高。因为温度很高，它们颜色发红。红色就是很烫的金属发出的黑体辐射。我们说过电子可以很轻易地在金属中流动，这是因为电子位于跨整个金属的非定域MO中。只需要有电场（连上电池或其他电压源）就可以使电子朝特定方向移动。问题是为什么电子的流动使金属发热？

金属里的电子可以被视为一种基本为定域的波包。我们在第六章结合海森堡不确定性原则讨论过波包。金属里的电子波包是非定域电子MO波函数的叠加，类似于真空环境下非定域动量态叠加形成光子波包或电子波包。电子带负电，因此电子波包运载的是负电荷。电子朝着正极加速。这种加速使它的动能增加。

固体的振动是声子（phonon）

第十七章结合温室气体也就是二氧化碳简要介绍了分子的量化振动。原子构成的金属也有量化的振动。金属晶格的原子可以在自己所在的位置蹿动。原子虽然会蹿动，但基本上还是在原来的位置。每个原子的运动是与其他原子的运动相关联的，跟CO_2分子里的原子的运动相互关联一样（见图17.2）。CO_2有几种明显的振动，包括对称的、反对称的拉伸，以及两种弯曲模式。这三种不同模式的振动能量（频率）都不相同。

金属晶格里的各个原子可以朝三维空间的任意一维运动。金属中有N个原子就有3N种晶格振动。对于任何有既定大小的金属来说，这种巨大的振动形成的是一个振动带，而不是几个不连续的频率。低温下，只有振动带上能量最低的部分才能被热能激发。高温激发更多的晶格振动，高能量的振动才能被激发。激发的振动存在动能。这种被激发的振动带来的能量在我们看来就是热。

量子化的晶格振动被称作声子（phonon）。取这个名字是因为声子在一些基本的量子理论特性上很像光子。每个声子都有一个非定域振动波，这个波跨整个晶格。晶格的波可以通过其波长的叠加形成一定程度

上为定域的波包（wave packet）。这种几乎被视作定域的波包跟我们在第六章看到的光子和电子波包完全类似。我们可以把声子波包理解成原子做相对定域蹿动的一个移动区域。

电子波包和声子波包散射

朝着正极加速的电子波包可以与声子相互作用。声子使带正电的原子核移动。带负电的电子受到移动的正电荷影响。电子和声子的相互作用被称作散射过程（scattering event），如图19.7的卡通图所示。电子和声子波包沿着某些方向传播。当电子与声子“相撞”时，它在电磁场的作用下加速了。基本上，在散射过程中，两种波包都会朝着新的方向运动。之后电子会在磁场的作用下又一次朝着正极加速。一段时间以后，它又会碰上声子，然后散射。电子在每次散射时都会释放一些因为电磁场（电压源）加速而形成的动能给声子。

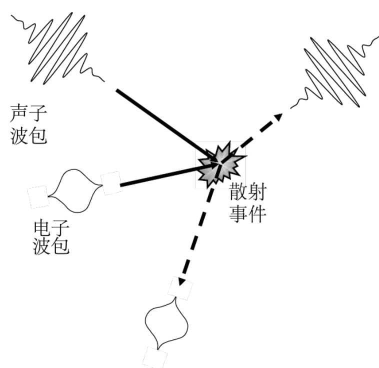


图19.7 电子—声子散射过程卡通图。电子和声子之间的相互作用使得波包运动的方向发生转变。

散射过程做了两件事。一是防止电子直接朝电子正极方向运动，二是给声子增加动能。电子失去能量，声子得到能量。电子—声子散射减少了金属的导电性，因为电子一直被撞，它们本来试图朝着电线的正极移动，却一直被迫朝着不同方向移动，这就是电阻。低温下声子数量很少，所以电子在散射过程发生的空档可以走得很远。电子也就很容易到达正极。随着温度升高，声子越来越多，而声子就是热量，温度升高以后，电子传播不了多远就会被改变方向，它们到达正极的能力就会被削弱。其结果就是温度上升，导电性下降（电阻增加）。

电子—光子散射使金属发热

因为散射过程使声子的动能增加，金属的温度随之提高。温度是衡量金属热含量的指标。热是原子运动的动能。如果有很多在金属中移动的电子都经历了散射过程，那么金属丝里就新增了很多热量，温度也就上升了。温度上升后声子的数量变多，散射过程也就越多，进而推动温度上升。

当你把电炉火开得很大时发生的就是这个过程，其中的加热元素发红还需一段时间。炉子刚打开时，发热丝处于室温下。电流（电子）在流动，电子光子散射出现，温度升高。增加温度说明声子和散射过程增加，丝上有更多热量。这样温度又会进一步升高。随着温度升高，电流下降，因为新增的散射电子通过金属丝的速度放慢。加热丝会保持在一个恒定的高温下，这个温度取决于炉子打开时，室温下通过丝的电流量（也就是炉子上的旋钮设置）。

一般金属的电子在任何温度下都会经历电子—声子散射。因此，一段金属丝在绝对零度（0° K）以外的任何温度下都有电阻。绝对温度下没有热量，因此没有声子。但达到绝对零度是不可能的。要使某个东西冷却下来，你得找到比它更冷的东西吸收热量。如果用专业的实验方法，达到非常低的温度是有可能的，比如，比绝对零度高一百万分之一度，但是这个温度下还是存在一些声子和电子—声子散射。此外，如果一半的金属丝温度很低，你让大量电流通过它，那么它还是会热起来。我们在第十七章说过，从发电厂到城市的输电线会损失大量电。现在我们知道原因了吧。这是金属丝的电阻，也就是电子—声子散射造成的。

超导性

有限温度下没有电阻的材料被称为超导体，电子通过超导丝流动就叫作超导性。金属只在温度非常低时才具有超导性。超导性是荷兰物理学家海克·卡末林·昂内斯（Heike Kamerlingh Onnes, 1853—1926）在1911年发现的，当时他把水银冷却到4° K（-269ºC，-452ºF），发现电阻降到了零。以下是其他金属具有超导性时的最高温度：铌，9.26° K；铅，7.19° K；钒，5.3° K；铝，1.2° K；锌，0.88°K。直到几十年以后

超导性才得到解释。1972年，三位美国物理学家，约翰·巴丁（John Bardeen，1908—1991）、利昂·库珀（LeonN. Cooper，1930—？）和约翰·施里弗（1931—？）因为“共同发展了BCS超导性理论”而获得诺贝尔物理学奖。BCS理论在1957年发展起来，用量子力学详细描述了电子—声子在低温下的相互作用。1956年，库珀表明电子—声子的相互作用会使电子成对。虽然在实体上是分开的，但是从某种意义上说，两个电子是联合起来的。BCS用这个观点说明前面说过的引起电阻的电子—声子散射。没有了电子—声子散射，就算温度不是绝对零度，电子通过金属时也没有阻力。没有阻力，即使通过的电流再大，电能也不会没有损失。

超导体目前的应用广泛，未来也势必发挥重要而又广泛的作用。核磁共振（MRI) 需要很大的磁石。放MRI的一个大圆筒就是一个超导电磁石。电流通过线圈时形成磁场。要得到强大的磁场，就需要大量电流通过线圈。在超导体磁石出现之前，磁场是有限的，线会发烫，冷却就是一个很大的问题。现在，线是由铌等超导材料做成。一旦电子开始绕着线圈流动，线圈的两头就连起来，电子也会一直绕着线圈转。因为没有阻力，能量没有扩散，不需要在线圈中增加输电量。没有超导性就不会有MRI。

把输电线变成超导是一大希望。这种输电线会消除电能的损耗。我们就有可能把电送到比今天更远的地方。问题是金属超导体需要的温度很低，这对输电线来说是不切实际的。除此之外还有一些新的高温超导体材料。1986年卡尔·米勒（Karl Müller，1927—？）和约翰内斯·贝德诺尔茨（Johannes Bednorz，1950—）发现了这些材料。1987年，因为在发现陶瓷材料的超导性方面的重大突破，他们获得诺贝尔物理学奖。迄今为止，陶瓷材料的超导性还没有得到完全的理论阐释。这种材料可以在高达138° K的温度下出现超导性。这个温度足以放到实际应用中。因为高温超导体是陶瓷的，它们没法像金属一样形成电线。不过，未来的发展可能会催生可用的高温超导性材料，实现电力传输和其他电子领域的一场革命。

第二十章
用量子力学的方式思考

父母抱着咿呀学语的小孩指着月亮说“那是月亮”时，小家伙肯定感知到了天空中那个闪亮的物体。小孩会知道天空中的亮光叫作“月亮”，但是没明白月亮是什么，在哪里。等到七八岁时，孩子对月亮的认知明显增加。他们知道它跟街尾的那盏路灯不一样，它在很遥远的地方，你没有办法触碰到月亮或者到达月亮所在的地方，不过很多年以后人类确实登上了月球。成年人对月亮相当熟悉，并不需要用牛顿经典力学来计算它绕着地球运转的轨道。成年人知道月亮在天空中的运动是地球转动造成的；月亮在很远的地方，但并不像太阳系的行星那么远；相比在地球上，人在月球上会感觉自己更轻，很容易就跳得更高；因为月球的质量小，因此它施加的重力也就小。

经验教会我们理解经典世界

当我们渐渐长大，我们对月亮的理解增多，这不仅源于教育，同时也源于描述月球绕地球公转的本能逻辑。这个描述在很多方面都是与日常经历一致的。如果你扔一个棒球，它在回到地球之前会划一道弧线。如果你扔得更用力，朝更高的方向扔，它就会飞得更高、更远，在着地之前划一个大大的弧线。由此，我们很容易就做出合理的简单的扩展，相信如果用火箭使某个物体以很快的速度在很高的地方运动，就可以使这道弧线画过半个地球，这也是发明洲际导弹的基础。这样，不需要多大思维跳跃我们就会相信如果用更大的火箭让物体运动得更快，这个物体画出的弧就会形成环绕地球的轨道。那么月球就只是一个位于地球周围轨道、运动很快的大物体。

我们可以从棒球推测到月球绕地球运行是基于我们日常经典力学的性质。你并不需要抽象的推理来拼凑。古人认为月球绕地球转，这很合理。毕竟你可以看到它在天空中的运动。我们可以做个简单实验来了解为什么月亮看起来是绕着地球转的。

站在房间的中央，房间的墙上只有一盏灯，你慢慢旋转时会看到灯来了又走了。背对着灯时，你看不到它，转过来时，灯就进入了你的视线边缘，移动到视野中央，然后再次从你另一边的视野边缘消失；等到你再转半圈时，它又会再次出现。这个例子结合了我们对棒球和洲际导弹的理解，我们很容易相信，事实上是地球绕着自己的轴旋转引起了月球的“升”和“落”。

我们的经历和遵循经典力学系统的基本性质让我们对日常生活中的很多现象形成了一种直觉。即使一个新手也很快会知道撞击母球就可以让它撞击另一个球的左边，这个球就会朝右边运动。撞球是个经典例子，球根据经典力学的规则沿着既定轨道运动。但是我们周围的世界是由量子力学法则掌管，一般超出我们的考虑和理解。对于由绝对小系统属性控制的现象，大部分人的认知就跟刚学步的小孩看月亮一样。

要理解我们看到的事物需要一些量子力学知识

为什么我们应该重视？很有可能终其一生，你看着月亮却不知道它到底是什么。你早上起来，上班、吃饭、睡觉、回家，不知道月亮是什么，但也还是很开心。你也可能不知道是什么构成了我们日常生活中的事物，也不知道它们的属性。我们生活在物理现象的海洋中，它可以像海浪一样把我们掀起。可能我们无法控制周围的世界，但是对它一无所知真的合理吗？我们像个学步的孩子一样，或者更甚，想做个对月亮不理解的人吗？我们真的不想知道为什么电炉子里的器件会发热吗？我相信，当我们对周围事物的性质有欣赏能力时，世界会变得更加有意思。从生物分子到电导体，自然世界都是由量子现象推动的。如果我们漂在量子物理的海洋上，那么掌握一些量子理论知识会使我们更好地欣赏自然奇观。

颜色是一种量子现象

在读完前面几个章节后，你的量子思维已经从蹒跚学步的小孩长成大人了。现在你知道颜色是什么。我们来回顾一下本书的第一句。为什么樱桃是红色的，蓝莓是蓝色的？是什么赋予了物体颜色，什么使一个

物体的颜色不同于其他物体？答案就是物质是由原子和分子组成的。在经典力学中，能量的变化是连续的，但在量子力学中，原子和分子有的是不连续的能级，光也不是连续的。光来自光子这种不连续的包。光子有特定的能量，这意味着它有特定的颜色。因为能量是守恒的，只有当光子的能量等于两个原子或分子量子能级差时，它才能被构成这个物质的原子和分子吸收。如果能量匹配，光子可以被吸收，这个系统从低能级跃迁到高能级。不匹配、能级差的光子则被物体反射。如果分子之间的能级差使红光被吸收，那么蓝光会被反射，物体看起来就是蓝色的。如果能级差使得蓝光被吸收，那么红光会被反射，物体看起来就是红色的。

能级和颜色源于粒子波一样的特性

再仔细回顾一下物理的颜色，在第八章我们讨论过盒子里的一维粒子问题。我们知道了绝对小的“粒子”不是日常生活中经典意义上的粒子。它们其实是基本定在空间里的波或波包。在第十章讨论的氢原子等三维系统中，波的形状更复杂，但是它们只存在特定的形状或者轨域。大原子和分子也是如此，其中的大分子原子被描述为分子轨域。原子或分子中的电子波（波函数）带有既定的能量，也就是能级。我们说能量是量化的，能量呈零散的梯级变化。零散的量子能级是量子力学不同于经典力学的一个主要方面。经典力学中能量是持续变化的。

我们解决了盒子的量子粒子问题，然后发现能级取决于盒子的大小。一个较大的盒子（大分子）的能级排列比小盒子的能级排列更密。其结果就是大分子会从光谱的红色部分吸收光，这既适用于实际的分子，也适用于盒子里的粒子。红光是低能量的光，对于大分子来说，能级之间的能量差相对较小。较小的分子吸收蓝色部分的光，这是因为分子的能级差更大，蓝光的能量比红光的能量高。苯等很小的分子（见第十八章）吸收光谱中的紫外线部分，它们不吸收可见光。萘（樟脑）看起来是白色的，这是因为所有的可见光都无法被吸收。能级间的间距太宽无法吸收可见光。所有的可见光都被结晶体反射，所以它们是白色的。因此盐的结晶体是白色的，糖的结晶体也是白色的，盐和糖的能级之间的间隔都很宽，它们吸收紫外线，反射所有的可见光。

量子现象决定形状

现在我们知道是什么把原子聚在一起形成分子，是什么赋予分子形状，为什么关于形状的细节很重要。我们看到原子的电子波结合形成分子轨域。原子在分子轨域共享电子可以形成化学键，把原子聚在一起形成分子。第十二章到十四章详细讨论了分子轨域。由此我们知道分子轨域有两种形式，即成键和反成键。以合适的方式把电子放在简单的分子轨域能级图中可以提供给我们很多信息。在氢分子（见第十二章）中，两个氢原子中的两个电子进入能量最低的分子轨域，即成键MO。这最终形成了一价键，键里的原子共享一对电子。我们也通过这个点理解了为什么双原子的氦分子并不存在。假设有双原子的氦分子，那么每个氦原子会提供两个电子。前两个进入成键MO，但是因为有泡利不相容原则，另外两个必须进入反成键MO。最终结果就是没有成键，He_2不存在。价化学键本质上是一种化学现象，经典力学没有对它做出解释。

对于比氢大的原子来说，把不同的s原子轨域和p原子轨域相结合形成的是各种形状的混成轨域。不同形状的混成原子轨域结合形成分子轨域，这种结合影响形成的键的类型（单、双、三键）以及分子的形状。我们尤其关注的是有机分子，这些分子主要由碳原子、氢原子、氧原子和几种其他原子形成。有机分子非常重要，因为它们是生命的基础，并且还可用来制作塑料等材料。我们发现键的类型非常重要。分子可以很轻易地绕着碳—碳单键旋转、改变分子的形状，但是分子无法绕着碳—碳双键旋转。有机分子无法绕着碳—碳双键旋转，这一点在生物学中非常重要。

在第十六章中，我们讨论了脂肪都是双键产生的影响。有双键的脂肪不能绕着双键改变形状。多不饱和脂肪有多个双键。除了反刍动物外，所有自然形成的脂肪都有顺式双键，这意味着脂肪分子在双键处弯曲。对多不饱和脂肪进行化学加工生成的单不饱和脂肪酸形成了反式双键。有反式双键的脂肪被称作反式脂肪，反式脂肪分子在反式双键处是直的而不是弯的。这种形式上的差别是由量子力学价双键的性质引起的，这一变化对分子的生物活动有显著影响。反式脂肪对人体健康有多种不良影响。蛋白质等生物分子的形状在生物学中至关重要。形成不同类型的分子轨域和不同类型的键的原子之间的量子力学作用决定了分子的形状。因此，生命的进程是由量子力学决定的。

量子效应使二氧化碳成为一种温室气体

我们知道CO_2带来温室效应，这种效应推升了全球气候变化，本质上这是一种量子力学现象。二氧化碳有一系列量子效应，形成了有害的温室气体。发热物体散发的颜色不能用经典理论解释。事实上，经典理论远不能做出解释，在经典理论下这被称为“紫外灾难”（Ultra-violet Catastrophe），因为经典理论预测任何发热物体都会释放光谱中紫外线部分的能量，这部分能量是无限的。显然，发热的物体没有也无法发出无限能量。因此，经典理论的失败具有里程碑式的意义。1900年，普朗克首次利用物质中的电子的量子能级解释黑体辐射。他得出可以计算发热物体散发的光的颜色的公式，且计算结果基本与实验结果相吻合。物体越热，释放的高能量光子越多。但是，普朗克的量子理论显示能量不是无限的，它准确告诉了我们每种颜色下会释放多少光。星星温度很高，因此它们散发的是光谱中的可见光部分和紫外线部分。图9.1给出了太阳黑体辐射的光谱。太阳是一颗温度中等的星球，略呈黄色。温度非常高的星球是蓝色的，较低颜色的星球是红色的。

地球也有黑体辐射，但是因为它相对星星来说温度很低，它释放的光肉眼是看不到的。图17.1是地球的黑体光谱。地球释放的光是红外线，也就是光谱上的长波长（低能量）部分。没有大气层的话，地球释放的所有黑体辐射都会进入太空，地球温度会更低，也许低到不适于人类生存。不过大气吸收一些黑体辐射，困住热能，使地球不会变冷。大部分的热都是被水滞留的，水有量化的旋转能级，可以在远端红外线（长波场和低能量）部分进行跃迁。之前我们没有提到过量化的旋转。这里就需要你发挥自己的量子直觉了。我们讨论过量化的电子能级和量化的振动能级。经典力学中物体可以旋转，如陀螺。经典力学中，旋转时的能量是连续的。陀螺的旋转速度加快一点能量就提升一点。毫无疑问，空气中的水蒸气等气态分子可以旋转，因为水分子是绝对小的，它的旋转能量是量化的。旋转能量只能以不连续的梯级形式变化。水分子可以按照一定的速度旋转，然后达到下一级的速度，但它的速度不能介于这两级速度之间。把它放到大的经典力学系统里，想想这意味着什么。如你在骑自行车，你可以以某个速度踩踏板，但是不能再稍微加点速。你必须进入非连续的下一梯级，达到下一个量化的旋转能级。当然这种情况在能量连续的绝对大的物体上不存在。

水并不吸收处于黑体光谱顶峰的黑体辐射，顶峰处释放的能量很

多。这部分被二氧化碳吸收了。我们在第十七章讨论过，分子有量化的能级。CO_2有三个原子，碳原子位于中心。它的分子是线性的，它可以做弯曲振动。这种振动有量化的能级。偶然地，两个CO_2弯曲振动能级的能量差落在了地球黑体辐射释放的光的峰值位置。因此，空气中的CO_2分子吸收了大量地球辐射的黑体能量，如果没有被吸收，这些能量就会进入太空。空气中的CO_2越多，从地球逃离的辐射能量越少。最终，随着CO_2数量的增加，越来越多的地球热能被困在大气中，地球就变暖了。因为黑体辐射和量化振动能级这两种量子现象，CO_2就成了温室气体。

热体释放可见的黑体辐射

我们讨论了黑体辐射，现在你就知道不论什么时候看到一个烫得发红的物体你就看到了黑体辐射，如从火山喷出来的岩浆。当你打开电炉子时，温度很低，黑体辐射散发出来的都是红外线，用肉眼是看不见的。利用分光仪和红外探测器就可以测量释放出来的IR（红外光）的颜色。电炉子器件里的IR黑体辐射光谱会告诉你温度。把炉温调高时，发热器件因为温度升高变红。大部分黑体辐射发出的光依然在IR范围，但是黑体光谱的能量部分位于可见光的低能量端，也就是说颜色是红的。

电加热是种量子现象

为什么电通过电炉子加热器件时它会变红？除了电炉子器件本身是个大物体外，我们在第十九章也了解了导电性和电阻，它们会产生热能，这都是量子效应的结果。钠或铜等金属结晶体的原子轨域里都有相互作用的电子。整个结晶体中源自原子的原子轨域结合形成分子轨域，散布于整个结晶体。芳香分子苯有六个电子位于六个由碳p轨域相互作用形成的非定域分子轨域（见第十八章）中。同理，电子不是跟某个原子或原子对相关。MO跨整个系统，也就是跨整个苯分子或金属结晶体。苯的六个相互作用的原子轨域形成六个非定域分子轨域。苯只有六个MO，MO之间的间距很大。即便是很小的金属结晶体，里面也有好几百亿的原子形成几百亿的MO。因为有这么多MO，它们的排列很紧密。金属中的所有MO形成一个量子能态带，我们称为导带。所有的MO都散

布于整个结晶体。不过，我们知道这些能量量子态和能量本征可以叠加，在遵循海森堡不确定性原则的情况下形成基本定域的波包。这些电子波包基本上可以在结晶体中自由移动。

电子是带负电的。当电池或其他电源与铜线等金属相连时，电子会被吸引到电池的正极，远离电子的负极。电子朝着电池的正极加速，增加了动能。但是，电子不是在金属结晶体中移动的唯一波包类型。晶格里原子的机械振动有量化能级。跟可见的金属里的电子带一样，因为里面有很多原子，所以有很多量化的振动级，这些振动级形成了力学能量级带。晶格中成对的原子的量化离域机械运动被称作声子，这些离域的声子波结合形成声子波包，这些声子波包通过晶格传播。电子波包和声子波包相撞被称为电子—声子散射事件，如图19.7所示。电子在有电场时加速得到额外动能并转移给声子。散射之后，电子的能量降低，声子的能量增加。许多这类电子—声子散射事件使声子的能量增加。机械能是热能。温度衡量的是物质中的动能的量。电子—声子散射事件使电子减速，我们称为电阻。声子能量的增加使金属温度增加，金属发烫。金属线在电通过后发热是电子和声子波包相撞的结果。这两种类型的波包的散射本质上是一种量子力学现象。通过金属的电（电流）越多，相撞越多，金属就越烫。这就是你把电炉温度调高时的情况。你增加了电流（流过的电子），因而增加了电子—声子散射事件。电子—声子散射事件的增加使更多能量转变成热能，致使温度升高。当炉子的金属器件足够热时，它就会发红，因为黑体辐射的光已经转移到了光谱的可见部分。打开电炉子或电取暖器，看到加热器件发出红光，这其中都涉及量子现象。所以，再看到发红的炉子器件时，它不再跟婴儿眼里的月亮一样是个谜，想一想量化的电子态、电子波包、声子波包、电子—声子散射生成热能，以及黑体辐射。每天观察到的事物都充满了量子现象。

绝对小

我们周围的量子物理现象都源于尺寸绝对小这个事实，绝对小的粒子跟经典物体，即绝对大的物体的行为不同。棒球是经典粒子，声波是经典波。棒球和声波很大。经典力学关于大的事物的理论包括波和粒子。我们说过光来自光子这种不连续的包。把光子和电子描述成波包本质上跟经典力学完全不同。第四章到第七章提到的光子、电子等绝对小

的粒子既不是波也不是粒子。有时候它们的行为跟波类似（光栅中光的衍射、晶面电子的衍射），有时候它们又像粒子（光电效应中的光子、老式电视机里的阴极射线管）。事实上，绝对小粒子的根本性质就在于它们既不是粒子也不是波，而是一种同时具有粒子和波属性的奇怪实体。这种物质的双重性包含在海森堡不确定原理中。不同于棒球等经典力学下的物体，我们不能同时准确地知道电子或其他绝对小粒子的位置和动能。

什么时候粒子是绝对小的、需要受制于量子物理的新世界？狄拉克告诉我们测量时有最小的扰动，这种扰动是事物的固有本质，无法通过提高实验技术克服。如果扰动可忽略，那么从绝对意义上说这个物体很大，可以用经典物理学描述。但如果测量时出现的最小扰动是不可忽略的，那么这个物体就绝对小，它的属性就落入了量子力学范围。绝对小粒子的量子属性并不奇怪，它们只是不为人熟知，也不属于我们的经典力学的研究范围。看起来它们就像是小孩眼里的月亮。本书解释了量子理论的一些基本概念，并将它们应用到了一些重要日常现象上。现在，你对量子再也不是一无所知了。

词汇表

绝对大小——物体的大小不是与其他物体比较得出的，而是跟伴随测量出现的最小扰动相比较得出的。如果扰动是可忽略的，那么从绝对意义上讲这个物体就很大。如果固有的最小扰动无法忽略，那么这个物体从绝对意义上讲就很小。

光的吸收——光的能量减少、物体的能量增加的过程。相应频率（颜色）的光（光子、光的粒子）使物体的量子进入更高的能态。物体增加的能量正好等于光减少的能量。物体吸收的光决定了它的颜色。埃格斯特朗（Ångström）—— 长度单位，等于10^{-10}m（1米的一百亿分之一），符号为Å。

阴离子（**anion**）——带负电的离子，如Cl^-，即氯离子。成因是不带电的原子或分子上增加了一个或多个带负电的电子。

原子数——原子核中的质子数（带正电的粒子数）。不带电原子（非离子）的电子（带负电的粒子）数等于质子数。

原子轨域——描述电子绕着原子核可能性分布的波函数（可能性振幅波）。

黑体辐射——发热物体释放的光。光的颜色取决于物体的温度。

波恩诠释——把量子力学波函数描述为可能性振幅波。玻恩诠释也称哥本哈根诠释，它指出通过解决薛定谔方程得到的量子力学函数描述了在一些空间区域找到粒子的可能性。

阳离子——带正电的原子或分子，如Na^+，即钠离子，是原子或分子去掉一个或多个电子后形成的。

经典力学——在量子力学出现之前发展的关于物质和光的理论。它把大小当作相对的、无法描述绝对小的粒子（电子、光子等）。这个理论很强大，可以很完美地描述飞机、火箭的轨迹或大桥等大的物体。

经典波——水波、声波等可以用经典力学描述的波。电磁波是经典力学对光的描述，它也是经典波的一种。经典力学对光的描述在无线和其他类型的波上没有问题，但是它无法合理地解释光（光子）的粒子本质，这一本质是光电效应等出现的原因。

闭壳层组态——原子和相应的原子核数对应某种稀有气体的原子、原子核数，稀有气体是元素周期表最右边一列的元素。稀有气体也称惰性气体，有闭壳层组态，基本上具有化学惰性。原子可以失去或得到电子以形成离子达到闭壳层组态，或者通过与其他原子共享电子达到。

相长干扰——波结合（相加）形成新的波，总波的振幅增加。波长不同的波产生相长干扰的情况只出现在某一空间区域。有些地区的波会因为相长干扰而变得很大，其他地区则很小。

库伦作用——随着带电粒子之间的间隔距离增大，它们之间的相互作用减小。作用下降的幅度与距离的倒数成正比。库伦作用使电荷相反（正电和负电）的粒子相互吸引（电子与质子），电荷性质相同则相斥（两个电子或两个质子）。

价键——把原子聚在一起的化学键，能聚起来是因为这些原子共享电子。

德布罗意波长——有质量的粒子的相应波长。所有的粒子都有德布罗意波长。对于棒球等大粒子来说，德布罗意波长很小，可以忽略不计。因此，大粒子并不像波。对于小粒子（电子等）来说，波长与粒子的大小是可比的。因此，小粒子会呈现波一样的属性。

相消干扰——波结合（相加）形成新的波，总波的振幅降低。波长不同的波只在特定空间区域形成相消干扰。有些地方的波因为相长干扰而变得很大，有些地方则因为相消干扰而变得很小。

狄拉克的假设——任何测量都存在最小干扰。这种干扰不是实验方法的瑕疵，而是固有的性质，技术上的改善无法消除。如果最小干扰是可以忽略的，那么从绝对意义上说这个物体很大。如果干扰不可忽略，那么粒子就是绝对小。狄拉克的假设已经被很多实验证实，它也是量子理论的一个重要部分。

双键——两个原子之间共享两对电子的一种化学键。双键比单键更长、更强健。

本征态——与特征值，即可观察对象的既定值相关的一种纯的系统状态。处于本征态状态下的系统能量是既定的，如氢原子。氢原子有很多不同的能量本征态，每个都有不同的能量（能量特征值）。动量本征态下的系统有既定的动量值。每个本征态又有一个与之相关的波函数。本征态是量子理论中的基本状态。

电磁波——振荡频率相同、以光速传播的电子和磁场组成的波。电磁波是经典力学对光的描述。电磁波的经典理论在描述光和无线电波等方面很有用，但是它无法描述光电效应等众多现象。

电子——一种带负电的亚原子粒子，是原子和分子的基本组成物之一。它的负电荷的电荷量与质子的电荷量相等，只是一个为负一个为正。原子有相同数量的电子和质子，因此总体上原子不带电。在原子上多增加一个原子就使它变成了带一单位负电的阴离子。去掉原子的一个电子就得到带一个单位正电的阳离子。

能级——原子、分子和其他量子类绝对小的系统的能量不是连续的。能量的改变是只能以梯级的形式发生。每个具体的不连续能量就是一个能级。

激发态——原子或分子高于最小能级时的态。当位于最低能级的原子或分子吸收了合适的频率把整个系统从最低能量也就是基态提高到上面一级时，就形成了激发态。通过热量或其他机制把能量放进原子或分子中也可以形成激发态。

自由粒子——没有力作用于其上的粒子。因为没有重力、阻力等影响，自由粒子移动时轨迹呈直线。

频率——单位时间内事件重复的次数。对于波来说，频率是一定时间内波峰经过的次数。对于按照相同速度行进的波来说，高频对应短波，低频对应长波。波长是波的峰之间的距离。对于光波来说，频率等于光速除以波长。

基态——原子或分子的最低能态。当原子或分子从最低能态开始吸

收适当频率的光子把系统提高一个能级时，激发态形成，最低能量就是基态。通过热能或其他机制可以增加原子或分子的能量，形成激发态。

海森堡不确定性原则——粒子的动量和位置无法同时知晓。如果已经确切知道粒子的动量，那么位置就是完全不确定的，即没有关于位置的信息。如果位置是已知的，那么动量的级别就是完全未知的。基本上，这个原则表明位置和动量的信息存在一定程度的不确定性。这是性质使然，不是实验误差。

混成原子轨域——原子轨域结合（叠加）形成不同形状的新原子轨域。混成原子轨域对化学成键很重要。混成原子轨域形成后可以把原子绑在一起形成具有最低能量的分子（最稳定的分子）。混成轨域的形状决定分子的形状。

惰性气体（稀有气体）——氦、氖、氩等具有闭壳层组态的原子，位于元素周期表的最右边一列。因为是闭壳层组态，所以它们具有化学惰性。它们不会与其他原子成键形成分子。

波的干扰——两个或更多的波结合形成新的波。这些波在某些空间区域产生相长干扰，振幅增加（更大的波），在另一些空间区域则产生相消干扰，振幅减少或为零。

焦耳——能量单位。一焦耳（J）等于一千克乘以米的平方除以秒的平方，即J＝kg×m2/s2。

动能——与运动相关的能。移动的粒子的动能等于1/2质量乘以速度的平方，即Eke＝1/2mV2。

光量子（**light quanta**）——光的一个粒子，光子。

分子轨域——原子轨域（原子波函数）结合形成分子的波函数，散布于整个分子。分子轨域可以是成键的（成键MO）。电子位于成键MO使分子能量更低。分子轨域也可以是反成键的（反成键MO）。电子位于反成键MO增加了分子能量。要形成稳定的分子，成键MO里的电子应该多于反成键MO。

动量本征态——有既定动量的粒子的态。光子、电子等的动量本

征态有一个在空间内不定域的波函数。确切地知道了动量，位置就是完全不确定的。动量本征态可以叠加（加在一起）形成基本有既定位置的波包。

纳米——长度单位，1米的十亿分之一，即$10^{-9}m$。

波节——在一维的波上是波的振幅为零的点。在三维的波上，波节是个平面或其他形状的表面，面上的振幅为零。波函数的符号在跨过波节以后发生变化。量子力学中，在描述电子等粒子的波函数里，波节是找到粒子的可能性为零的点。

光跃迁——因为吸收或释放光，原子或光子从一个能级转到另一个能级。

轨域——量子力学波函数的别名，描述的原子或分子中的电子、电子对。原子有原子轨域，分子有分子轨域。

盒子里的粒子——量子力学问题，电子等粒子局限在一个一维的盒子里，盒子的壁无限高，不可穿透。盒子里的粒子的能级是量化的，也就是说有不连续的能级。盒子里的粒子是最简单的量子力学问题，限于一小块空间区域中且有能级。

泡利不相容原则——最多有两个原子可以同时位于一个原子轨域或分子轨域。如果两个电子位于同一轨域，这两个电子的自旋相反，即有不同的量子数s（一个为+1/2、一个为-1/2）。泡利不相容原则在确定元素周期表结构和原子、分子的属性上发挥了重要作用。

相位——在波的一个周期上的位置。波的峰（最大正振幅点）的相位为零度（0°），第一个波节（振幅为零的点）的相位为90°。90°是波周期四分之一的位置。180°相位是周期一半的位置，是最大负振幅所在的点。

光电效应——爱因斯坦的解释，光的一个粒子，即光子可以从金属中弹出。爱因斯坦对光电效应的解释说明光不是经典电磁理论中的波。

光子——光的粒子。

普朗克常量——量子理论中的基本常量，用字母h表示。它出现在许多量子力学的数学等式中。例如，$E=h\nu$表示能量等于频率ν（希腊字母nu）乘以普朗克常量。普朗克常量的值h＝6.6×10-34 J s。1900年普朗克在解释黑体辐射时引入这个常量。

势能阱——因为一些吸引作用导致能量下降的空间区域。地上的洞就是一个引力势能阱。下降球会掉入洞底部，降低自己的引力能。它需要能量把自己从洞里捞出来。电子被库伦势能阱困在原子中，也就是带负电的电子与带正电的原子核之间的引力。把电子从原子中移除需要额外的能量。足够的能量可以把电子从带正电的原子核形成的库伦势能阱中拉出来。

可能性振幅波——描述在某一空间区域找到粒子的可能性的量子力学波（波函数）。可能性振幅波可以为正也可以为负。在某一空间区域找到粒子的可能性跟可能性振幅波的平方（事实上是绝对值的平方）相关。空间区域的可能性越大，找到粒子的可能性越大。

质子——带正电的亚原子粒子。原子和分子的基本组成部分之一。它具有的电荷等于电子承载的电荷量，只是符号为正。原子有相同数量的电子和质子，所以原子不带电。原子核中质子的数量被称作原子数，它决定了原子核的电荷量。不同原子的原子核中拥有的质子数不同。

量化能级——不连续的梯级能级。能量不是连续的。原子核分子有量化的能级。

量子数——定义量子力学系统状态的数。要完全确定状态需要不止一个量子数。在原子中，每个电子有四个量子数：n、l、m和s，它们只能取特定值。量子数源于量子力学系统的描述。

径向分布函数——描述在距离原子核一定距离的任一方向找到电子的可能性。这个函数是从原子里的电子的波函数得到的。

里德伯公式——早期的经验式，给出了释放出的光或被氢原子吸收的光的颜色。

薛定谔方程——量子理论的基本方程。薛定谔方程关于原子或分子的解得到量化的能级和波函数，可以描述在原子或分子的某个空间区

域找到电子的可能性振幅。

单键——通过共享一对电子的方式把两个原子聚在一起的化学键。

大小，绝对——物体是大还是小取决于其伴随测量而固有的最小扰动是可忽略的还是不可忽略的。如果最小扰动可忽略，那么从绝对意义上讲，这个物体就很大。如果最小扰动不可忽略，那么从绝对意义上讲这个扰动就很小。绝对小的物体可以用量子力学描述，但无法用经典力学描述。

大小，相对——把一个物体与另一个物体相比较而得出的大小。一个物体只是相对另一个物体来说很大或很小。经典力学假设大小是相对的。经典力学不能描述绝对意义上很小的物体。

空间可能性分布——在不同空间区域找到电子等粒子的可能性。空间可能性分布可以通过粒子的量子力学波函数来计算。

光谱学——实验测量被原子或分子吸收的光的量和颜色。

叠加原则——“不论什么时候当系统处于一个状态时，你总是可以把它看成处于一种或多种以上的混合状态。”这种量子力学原则说明位于某个量子态的系统也可以描述成一个或多个其他状态的叠加。实际上，这基本意味着某种波函数可以描述成两种或多种其他波函数的总和。例如，分子的波函数可以通过原子波函数的叠加形成。光子波包可以通过动量本征态的叠加形成。

三键——通过共享三对电子把两个原子绑在一起的化学键。三键比双键或单键更短、更强健（更难把原子分开）。

不确定原则——无法确切地同时知道粒子的动量和位置。如果确切地知道粒子的动量，那么位置就是完全不确定的，也就是说没有关于位置的信息。如果确切地知道位置，那么就没有关于动量级别的信息。总体来说，这个原则指出对位置和动量的了解存在一定的不确定性。这是一种固有的性质，并不是实验误差。

向量——有方向的线段，通常用箭头表示。向量有大小和方向。每小时行驶60英里的汽车有的是速率，并不是向量。汽车每小时朝北行驶

60英里是加速度，也就是一种向量，因为它有大小（60英里/小时）和方向（北）。

速度——描述物体移动速率和方向的向量。

波包——波的叠加，这些波相结合使粒子基本固定在某个空间区域。波的叠加中有些地方出现相长干扰，有些地方出现相消干扰。在出现相长干扰的地方，找到粒子的可能性很大。波叠加基本把粒子确定在了某个空间区域。因为有海森堡不确定原则，位置无法完全确定。

波函数——薛定谔方程关于原子、分子等某个系统状态的解。波函数是种可能性振幅波。它提供了在某个空间区域找到粒子的信息。例如，氢原子的波函数给出的是在原子核的不同方向、不同距离处找到电子的可能性。

波函数塌缩——系统的状态经常是波函数的叠加。每种波函数都有与之相联系的可观察到的值，如能量。因为是许多波函数的叠加，所以有很多相关的可观察到的值。测量完之后，系统从波函数的叠加变成具有一个可观测值（如能量）的波函数。据说是测量使波函数塌缩，从叠加态变成只有一个可观测值的单个状态。你无法提前预测叠加态会塌缩成哪种状态。因此，你不能提前预测可以测量到哪一个可观测值。

波长——一条波中不断重复的距离，即从一个波峰到另一个波峰的距离。